Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

156. BAND, 5. HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 27. MAI 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 156 — Heft 5

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Flaschka, H., und **M. F. Barakat,** Über die Verwendung komplexchemischer Verdrängungsreaktionen bei polarographischen Analysen. II. Die amperometrische Titration von Thorium. Mit 1 Textabbildung 321

Tomic, E., und **H. Khalifa,** Photometrische Bestimmung von Thorium mit Indooxin. Mit 4 Textabbildungen 326

Wallraf, M., Gerät zur optischen Endpunktsbestimmung bei der Calcium- und Magnesium-Titration mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA). Mit 3 Textabbildungen 332

Rao, G. Gopala, P. Jagan Mohan and **M. N. Sastri,** Induced Reactions in Cerimetry. Part II. With Iron(II) as Inductor 336

Scharrer, K., und **G. K. Judel,** Ein spektrochemisches Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen in Böden, Düngemitteln und biologischem Material. Mit 2 Textabbildungen 340

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten

Über die Verwendung komplexchemischer Verdrängungsreaktionen bei polarographischen Analysen

II. Die amperometrische Titration von Thorium

Von

H. Flaschka und M. F. Barakat

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 25. Januar 1957)

In der ersten Mitteilung dieser Reihe[3] wurde über die polarographische Bestimmung des Thoriums berichtet. Das Prinzip der Bestimmung liegt darin, die Probelösung des Thoriums mit einer Lösung von Bleikomplexonat umzusetzen und die äquivalente Menge an verdrängtem Blei zu polarographieren. Die theoretischen Grundlagen solcher Reaktionen wurden allgemein behandelt und für den speziellen Fall von Thorium wurden detaillierte Untersuchungen über den Einfluß von Zeit, p_H-Wert, Zusammensetzung der Grundlösung usw. mitgeteilt. Es war naheliegend, das Prinzip auch für eine amperometrische Titration von Thorium heranzuziehen. Die praktische Durchführung ergab jedoch lange Zeit hindurch unbefriedigende Resultate. Auf Seite 177 der ersten Mitteilung war berichtet worden, daß die Bleikomplexonatlösung einen geringen Bleiüberschuß enthalten muß. Ist dieser nicht vorhanden, so ergibt sich bei der ersten Zugabe kleiner Thoriummengen eine kleinere Erhöhung der Welle des freien Bleis als bei den nachfolgenden Zugaben. Das System zeigt eine Art Pufferung, Pufferung nicht im Sinne einer Stabilisierung des p_H-Wertes, sondern Ausgleich der Wirkung etwa nach Art der „Beschwerung" bei Redoxreaktionen. Dies führt dazu, daß bei einer amperometrischen Titration des kleinen Bleiüberschusses kein deutlicher Endpunkt durch klaren Schnitt zweier Geraden erhalten wird, sondern eine Kurve resultiert, die sich asymptotisch einem Grenzwert nähert. Wir führten dies seinerzeit vermutungsweise auf die Anwesenheit geringer Verunreinigungen in den Lösungen zurück. Heute neigen wir mehr dazu, den Grund für dieses Verhalten mehr oder entscheidend in den relativ niederen, scheinbaren Stabilitätskonstanten der beteiligten Komplexonate zu suchen, wie sie sich aus dem niederen p_H-Wert der Lösung und der hohen Acetationenkonzentration des Puffers ergeben. Allein auch das ist nur eine Vermutung. Wie dem auch sei, es war unmöglich, für den kleinen Bleiüberschuß einen exakten Titrationswert zu erhalten, um ihn dann von dem Thoriumtitrationswert in Abzug zu bringen. Für die

Summentitration Thoriumäquivalent + Bleiüberschuß ergaben sich ja unter Verwendung der ersten und letzten Punkte der Titrationskurve sehr deutliche Geraden mit einem scharfen Schnittpunkt. Daß nahe dem Endpunkte der Summentitration ein kurzer, gekurvter Übergang auftritt, ist ein kleiner Schönheitsfehler, der aber nicht ins Gewicht fällt, zumindest nicht für die Lokalisierung des Summenendpunktes. Der Betrag, der für den Bleiüberschuß in Rechnung gestellt werden muß, ist jedoch

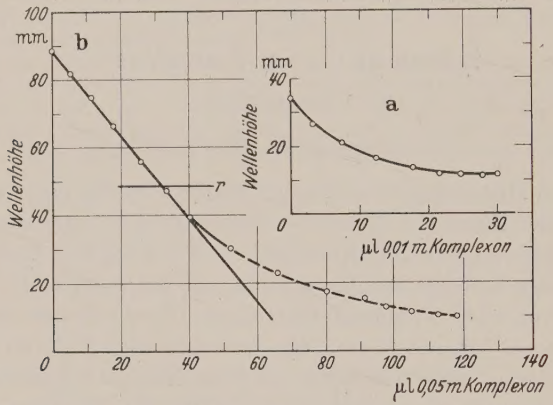


Abb. 1. Teil a: Titrationskurve des Bleiüberschusses, die keine exakte Festlegung des Endpunktes gestattet. Teil b: Typische Titrationskurve. Die Linie „r" markiert die korrigierte Wellenhöhe für die Grundlösung. Das Ziehen einer Geraden mit den ersten Punkten der Titration ist einfach und exakt. Für die Praxis der Titration genügen 3—5 Punkte vor der Wellenhöhe der Grundlösung. Der punktierte Teil der Kurve wird nicht titriert

mit einer so großen Unsicherheit behaftet (aus obigen Gründen), daß der Fehler auch für größere Thoriummengen untragbare Ausmaße annimmt. Es wurden die verschiedensten Wege beschritten, den Fehler auszuschalten oder wenigstens zu vermindern, zunächst ohne viel Erfolg, bis schließlich ein kleiner Kunstgriff zum Ziel führte.

Der Ausweg besteht darin, nicht in üblicher Art bis über den Summenendpunkt hinaus zu titrieren und dann für das überschüssige Blei eine schwer zu definierende Korrektur anzubringen, sondern einige der ersten Titrationspunkte mit einer Geraden zu verbinden, die im Schnitt mit der Markierungslinie der Wellenhöhe der reinen Grundlösung den Endpunkt ergibt, welcher dann direkt der tatsächlichen Thoriumtitration entspricht.

Abb. 1 zeigt deutlich, was gemeint ist. Der kleine Teil a ist die Wiedergabe einer Titration des Bleiüberschusses; es ist ersichtlich, daß man praktisch jeden gewünschten Wert herauslesen kann. Die Hauptkurve b) zeigt eine volle Titrationskurve. Die Linie „r" ist die Wellenhöhe der Grundlösung nach Korrektur für die durch die Zugabe der Thoriumprobe bewirkte Verdünnung. Es sei betont, daß die beiden Teile der Abbildung 1 nur das Prinzipielle zeigen sollen und nicht aufeinander umgerechnet werden können, da verschiedene Mengen Bleikomplexonat zur

Anwendung gelangten und auch die eingestellten Empfindlichkeiten am Polarographen differierten.

In der schon mehrfach erwähnten Mitteilung 1 wurde praktisch und theoretisch gezeigt, daß zur Vervollständigung der Verdrängung ein großer Überschuß von Bleikomplexonat angewendet werden muß. Bei der amperometrischen Titration ist dies nicht nötig, was sie neben einer größeren Genauigkeit auch ökonomisch der polarographischen Bestimmung gegenüber in eine bevorzugte Lage bringt. Es genügt vollauf, wenn das Verhältnis Th : PbY = 1 : 5 nicht unterschritten wird. Bei kleineren Verhältnissen treten Unregelmäßigkeiten der Kurven auf und die Zeitabhängigkeit der Reaktion beginnt sich unangenehm bemerkbar zu machen. Daher ist es vor allem unmöglich, die Titration mit einem ganz geringen Betrag von Bleikomplexonat, sozusagen als amperometrischem Indicator, durchzuführen.

Apparate

Die Polarogramme und Titrationsablesungen wurden mit einem schreibenden Polarographen Type PO 3, Radiometer, Kopenhagen, aufgenommen. Die verwendete Zelle war der von Maassen[6] beschriebenen nachgebildet; sie enthielt eine Glassinterplatte Jena G 4. Zur Titration dienten Mikrobüretten nach Gorbach, Fa. P. Haack, Wien, mit 0,2 ml Kapazität und 1 μl Teilung.

Lösungen und Reagentien

0,1 m Thoriumnitratlösung wurde durch Auflösen der berechneten Menge p. a. Salzes in bidest. Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure hergestellt. Die verdünnteren Lösungen wurden aus dieser Stammlösung bereitet.

0,5 m Komplexon III-Titrationslösung. 18,6855 g Komplexon III* wurden mit 0,5 g Ascorbinsäure in einem 100 ml-Maßkolben mit 70 ml bidest. Wasser vermengt. Durch Zutropfen von konz. Natronlauge wurde unter gutem Umschwenken die Lösung bewerkstelligt und dann wurde zur Marke aufgefüllt. Nach längerem Stehen verfärbt sich die Lösung offenbar durch Zersetzung der Ascorbinsäure nach Gelb bis Braungelb, was jedoch auf die Bestimmung ohne Einfluß ist. Man trage nur Sorge dafür, daß stets etwas aktive Ascorbinsäure anwesend ist, um Sauerstoff auszuschließen und halte die Lösung stets gut verschlossen. Aus dieser Stammlösung wurden nach Bedarf verdünntere Lösungen hergestellt**.

* Die Komplexonreagentien überließ uns die Fa. Siegfried A. G., Zofingen; Der Genannten danken wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit auf das herzlichste.

** Im Zuge der Arbeit wurde versucht, das Entlüften aller Lösungen durch Zugabe von Ascorbinsäure zu umgehen. Es zeigte sich, daß in alkalischem und ammonalkalischem Medium die Entfernung des Sauerstoffes durch Ascorbinsäure praktisch momentan verläuft. In saurem Medium benötigt der Vorgang jedoch Zeit, und zwar um so mehr, je saurer die Lösung ist. Trägt man die Halbwertszeiten gegen p_H auf, so erhält man jedoch keine stetige Abnahme, sondern ein Minimum vor und ein Maximum bei p_H etwa 7. Ein genaueres Studium der Verhältnisse ist im Gange. Es sei jedoch hier auf diese Befunde vorläufig verwiesen, um unliebsamen Überraschungen bei der „Entlüftung" mit Ascorbinsäure vorzubeugen, sofern es sich um saure Lösungen handelt, die zur Vervollständigung der Reaktion einige Zeit stehengelassen werden müssen.

Das Verhältnis der Titer der Thorium- und Komplexonlösungen wurde durch Titration gegen Brenzcatechinviolett[4, 7] mit photometrischem Endpunkt in einem Evelyn Photocolorimeter (Makroröhrchen, Filter 540) bestimmt.

0,1 m Bleikomplexonat-Trägerelektrolyt. 8,289 g Bleinitrat krist. p. a. werden in 100 ml bidest. Wasser gelöst. Ferner löst man 9,305 g Komplexon III und 7,71 g Natriumacetat ebenfalls in etwa 100 ml bidest. Wasser. Nach vollständigem Lösen werden die beiden Flüssigkeiten gemischt und mit 5 ml 0,2%iger Triton-X-100-Lösung versetzt. Man bringt nun die Lösung an einem p_H-Meter durch Zusatz von Essigsäure auf p_H 4,5—4,6 und füllt zu 250 ml auf. Wenn die Salze stöchiometrisch zusammengesetzt waren, ist die Lösung genau 0,1 m an PbY und enthält die nötige Menge freien Bleis. Zeigt ein Polarogramm keine deutliche Bleiwelle, so ist etwas Bleinitrat zuzusetzen. Die Menge an freiem Blei soll eine Wellenhöhe von etwa 5—10 μA (= 1—2 cm bei $^1/_{1000}$ Empf.) erzeugen. Diese Stammlösung dient als Ausgangspunkt für Verdünnungen, die durch entsprechenden Zusatz von Wasser, Triton und Puffer hergestellt werden. Acetatpuffer, auf p_H 4,5—4,6 eingestellt.

Triton-X-100, 0,2%ig in Wasser*.

Arbeitsmethode

Eine genau gemessene Menge von gepufferter Bleikomplexonatlösung geeigneter Konzentration wird in die polarographische Zelle gebracht und mit Stickstoff entlüftet. Nach Einführen der Tropfelektrode wird der Diffusionsstrom bei —0,7 Volt (gegen die gesätt. KNE) und bei passender Empfindlichkeit gemessen. Nun bringt man eine gemessene Menge der Thoriumlösung ein, entlüftet und beginnt die Titration aus einer Mikrobürette. Entlüften nach jeder Zugabe ist nicht nötig, da die Zusätze sehr gering sind und die Maßlösung außerdem Ascorbinsäure enthält.

Zur Auswertung korrigiert man die Wellenhöhe des Trägerelektrolyten für die Verdünnung durch die Probelösung und nötigenfalls für eine Änderung der Empfindlichkeit und trägt den Wert als Waagerechte in ein Diagramm, das als Abszisse das Volumen und als Ordinate die Wellenhöhe in Millimetern (oder die Zahl Mikroampere oder Galvanometerteilstriche) enthält. Sodann markiert man einige Titrationspunkte (3—5 sind im allgemeinen vollauf genügend) vor Erreichen der Waagerechten und zieht durch die Punkte eine Gerade. Der Schnittpunkt beider Linien ergibt am Abszissenwert den gesuchten Verbrauch. Wird mit sehr verdünnten Maßlösungen oder hohen Zusätzen gearbeitet, kann es nötig werden, die Ablesungen für die Verdünnung während der Titration zu korrigieren.

Wie die Tab. 1 und 2 zeigen, liegen die Werte ausgezeichnet und sind im allgemeinen auf besser als $\pm$ 1 μl reproduzierbar. Die in den Tabellen angeführten Werte für die theoretischen Verbrauche sind aus den Mittelwerten aller Bestimmungen errechnet. Aus diesen Mittelungen ergibt sich für Tab. 1 ein Verbrauch von 19,42 μl 0,5 m Komplexonlösung für 1,00 ml 10^{-2} m Thoriumlösung. Die entsprechende Zahl für die 1 : 10 verdünnten Lösungen (Tab. 2) ist 19,46 μl (unter Auslassen des Wertes für 0,5 ml). Diese Zahlen sind untereinander und im Vergleich mit 19,36 μl, dem Mittelwert aus fünf Titrationen mit photometrischem Endpunkt und Brenzcatechinviolett als Indicator, in bester Übereinstimmung.

---

* Triton-X-100 stammte von Mrs. Rohm & Haas Co., Philadelphia. Den Genannten danken wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit auf das herzlichste.

Tabelle 1. *Titrationen von 10^{-2} m Thoriumnitratlösungen*

ml 10^{-2} m Th-Lösung	µl 0,5 m Komplexon(III)-lösung			Diff. %
	berechnet	gefunden	Diff.	
2,00	38,8	40,0	+ 1,2	+ 3,10
		38,0	— 0,8	— 2,06
3,00	58,3	58,2	— 0,1	— 0,17
4,00	77,7	78,0	+ 0,3	+ 0,38
5,00	97,1	96,1	— 1,0	— 1,02
6,00	116,5	116,8	+ 0,3	+ 0,26
7,00	135,9	134,0	— 1,9	— 1,44
		136,5	+ 0,6	+ 0,44
8,00	155,4	155,3	— 0,1	— 0,64
9,00	174,8	176,5	+ 1,7	+ 0,97

Grundlösung 10,0 ml 0,1 m PbY-Lösung mit etwas Pb-Überschuß.

Tabelle 2. *Titrationen von 10^{-3} m Thoriumlösungen*

ml 10^{-3} m Th-Lösung	µl 0,05 m Komplexon(III)-lösung			Diff. %
	berechnet	gefunden	Diff.	
0,50	9,7	10,5	+ 0,8	+ 7,62
2,00	38,9	38,4	— 0,5	— 1,30
3,00	58,4	58,0	— 0,4	— 0,69
4,00	77,8	78,4	+ 0,6	+ 0,77
5,00	97,3	96,0	— 1,3	— 1,34
6,00	116,8	117,5	+ 0,7	+ 0,60
7,00	136,3	135,6	— 0,7	— 0,51
8,00	155,7	158,0	+ 2,3	+ 1,31
9,00	175,2	174,0	— 1,2	— 0,69
10,00	194,7	195,4	+ 0,7	+ 0,36

Grundlösung 10,0 ml 0,01 m PbY-Lösung mit etwas Pb-Überschuß.

Tabelle 3. *Titration geringster Thoriummengen*

ml 10^{-3} m Th-Lösung	µl 0,0025 m Komplexon(III)-lösung			Diff. %
	berechnet	gefunden	Diff.	
0,50	194	200	— 6	— 3,1
0,40	155	160	+ 5	+ 3,2
0,30	116	122	+ 6	+ 5,1
0,20	78	57	— 21	— 26,9

Grundlösung 10,0 ml 10^{-3} m PbY-Lösung mit etwas Pb-Überschuß.

Wie Tab. 3 zeigt, erhält man auch mit noch weit geringeren Thoriummengen durchaus brauchbare Resultate. Der hohe Fehler in der letzten Bestimmung erklärt sich unschwer, wenn man bedenkt, daß die effektive Thoriumkonzentration in diesem Versuch $2{,}10^{-5}$ m ist! Natürlich ließe sich die Bestimmung verbessern, wenn man mit einer geringeren Menge an Trägerelektrolyt arbeitet, was aber in diesem Falle absichtlich vermieden ist, um vergleichbare Resultate bieten zu können.

Natürlich gilt das für die polarographische Bestimmung Gesagte auch für die amperometrische Titration, nämlich daß Ionen stören oder mittitriert werden können, die unter den gegebenen Bedingungen Blei ebenfalls verdrängen oder selbst polarographisch aktiv sind. Die Levin-Grimaldi-Extraktion[5] mit Mesityloxyd in ihrer Modifikation nach Banks[1, 2] (Verwendung von Lithiumnitrat statt des entsprechenden Aluminiumsalzes) erlaubt aber eine weitgehende Isolierung auch kleinster Thoriummengen, die nach Rückschütteln in die Wasserphase sehr gut amperometrisch titriert werden können. Es wurde ferner noch die Möglichkeit erprobt, geringe Thoriummengen nach Zusatz von etwas Berylliumsalz als Träger mittels Ammoniakfällung abzuscheiden und durch Lösen des Niederschlages in etwas Salpetersäure konzentrierter in Lösung zu bringen. Beryllium ist auf die Bestimmung ohne jeden Einfluß. Die Einschaltung dieser analytischen Zwischenoperationen erhöht den Fehler gegenüber Bestimmungen in reinen Lösungen nur unbedeutend. Genauere Daten über diese Art der Thoriumbestimmung, sowie über Einfluß und Grenzkonzentrationen von Fremdionen sollen Gegenstand einer an anderer Stelle zu veröffentlichenden Mitteilung sein.

Literatur

[1] Banks, Ch. V., and C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 416 (1953); vgl. diese Z. **144**, 227 (1955). — [2] Banks, Ch. V., D. W. Klingman and C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 992 (1953); vgl. diese Z. **144**, 228 (1955). — [3] Flaschka, H., S. Khalafalla und F. Sadek: diese Z. **156**, 169 (1957). — [4] Flaschka, H., u. F. Sadek: diese Z. **149**, 345 (1956). — [5] Levin, H., and F. S. Grimaldi: Atomic Energy Comm. Rpt. AECD-3186 (1950). — [6] Maassen, G.: Angew. Chem. **50**, 375 (1937); vgl. diese Z. **114**, 353 (1938). — [7] Suk, V., M. Malát und O. Ryba: Chem. Listy **48**, 533 (1954); vgl. diese Z. **145**, 215 (1955).

Prof. Dr. H. Flaschka, National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten

---

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Photometrische Bestimmung von Thorium mit Indooxin

Von
E. Tomic und H. Khalifa

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. Februar 1957)

Die steigende Bedeutung des Thoriums, besonders seine Verwendung als spaltbares Material, macht sich auch auf dem analytischen Sektor in einer ständig steigenden Zahl von Publikationen bemerkbar. Die meisten der beschriebenen Reagentien, die zu einer empfindlichen photo-

metrischen Bestimmung von Thorium dienen, sind jedoch schwer darstellbare Verbindungen. Auf der Suche nach leicht erhältlichen Verbindungen, die eine sehr empfindliche photometrische Bestimmung von Thorium gestatten, erwiesen sich Indooxin, Chinolinchinon-(5,8)-(8-Oxychinolyl-5-imid)-(5), das von BERG und BECKER[1] als Metallfällungsreagens und Indicator in die analytische Chemie eingeführt und von SVOBODA und PRODINGER[5] zu einer photometrischen Zinkbestimmung verwendet wurde, sowie Quercetin[6] geeignet. Beide Reagentien gestatten die Bestimmung von Thoriummengen der Größenordnung von 0,1 ppm.

Apparatives

Die Messungen in dem Bereich zwischen 0,1 und 1 ppm wurden mit dem Universalcolorimeter nach B. LANGE, Modell VI, durchgeführt, an das zur Erhöhung der Empfindlichkeit ein Lichtmarkengalvanometer der Fa. Kipp en Zonen (Delft, Holland) geschaltet war. Bei Einstellung der höchsten Empfindlichkeit entsprach ein Skalenteil einem Photostrom von etwa 3×10^{-10} Ampere. Die verwendeten Küvetten hatten 34 mm Länge und ein Volumen von etwa 5 ml. Es wurde mit roten Interferenzfiltern (640 mμ, Halbwertsbreite 10 mμ) gearbeitet.

Messungen zwischen 0,5 und 7 ppm wurden auch auf dem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, bei 650 mμ unter Verwendung einer 1 cm-Küvette durchgeführt.

Reagentien und Lösungen

Thoriumlösungen wurden durch entsprechendes Verdünnen einer Stammlösung mit 0,01 n Salpetersäure bereitet. Die Stammlösung war durch Lösen von spektralreinem $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ in 0,01 n Salpetersäure hergestellt worden. Ihr Gehalt an Thorium wurde durch Oxinfällung[2] und Komplexontitration[4] ermittelt.

Die *Indooxinlösung*[3] war eine 0,05- bzw. 0,005%ige Lösung des Reagenses in reinem, redestilliertem Äthanol.

Natriumacetat-Essigsäurepuffer nach WALPOLE[7]; p_H 5,6.

Zur Herstellung aller Lösungen und zum Verdünnen diente ausschließlich tridestilliertes Wasser.

1. Einfluß des Puffers und des p_H-Wertes

Von den untersuchten Puffersystemen erwiesen sich Citrat, Phthalat und Tartrat als ungeeignet, weil sie die Bildung eines gefärbten Th-Indooxinkomplexes verhindern. Bei Verwendung des Acetatpuffers trat bei einem p_H-Wert von 4,4 der erste Unterschied zwischen Leerwert und thoriumhaltiger Lösung auf. Mit steigendem p_H-Wert wurde der Farbunterschied zwischen der roten Leerlösung und der blauen Th-haltigen Lösung immer deutlicher und erreicht bei p_H 5,6 sein Maximum. Um eine Hydrolyse zu vermeiden, wurden keine größeren p_H-Werte mehr eingestellt.

2. Absorptionsspektren

In Abb. 1 (S. 328) sind die Absorptionsspektren der Reagenslösung (Leerwert, Kurve 1) und der mit Thorium versetzten Reagenslösung (Thoriumindooxinat, Kurve 2) dargestellt. Als Ordinate auf der Abbildung gilt

der rechts befindliche Maßstab in Prozenten Durchlässigkeit. Beide Kurven gelten für reines H_2O als Bezugslösung. Wird bei der Absorptionsmessung der Thoriumindooxinatlösung als Bezugslösung nicht Wasser, sondern die Reagenslösung verwendet, so weist diese Kurve Maxima an jenen Stellen auf, an denen die Differenz der Durchlässigkeitswerte von Kurve 1 und 2 jeweils am größten ist. Da die erwähnten Differenzen im Vorzeichen wechseln, zeigt die ermittelte Differenzkurve

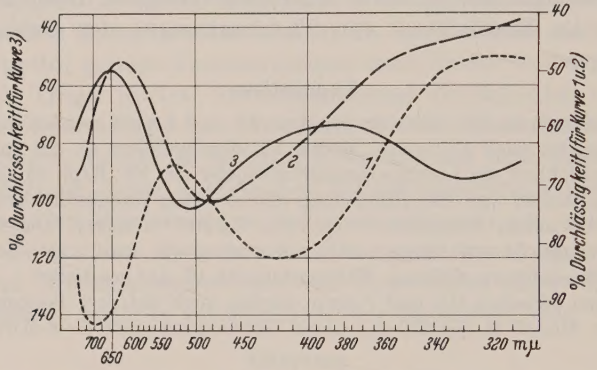


Abb. 1. Absorptionsspektren der Reagenslösung (Kurve 1) und der mit Thorium versetzten Reagenslösung (Kurve 2). Kurve 3 = Differenzkurve

(Kurve 3) Durchlässigkeitswerte von unter und über 100%. Absorbiert nämlich die Reagenslösung (gemessen gegen H_2O) stärker als die Thoriumindooxinatlösung (ebenfalls gemessen gegen H_2O), so werden bei der Aufnahme der Absorptionskurve der Thoriumindooxinatlösung gegen die Reagenslösung Durchlässigkeitswerte von über 100% zu beobachten sein. Es ist für die Ermittlung dieser Kurve nötig, die Linie für 100% Durchlässigkeit in die Mitte des (in der Abbildung links befindlichen) Ordinatenmaßstabes zu legen. Experimentell kann dies mit dem verwendeten registrierenden Spektrophotometer, Beckman, Modell DK 1* — einem Doppelstrahlgerät —, leicht ausgeführt werden.

Wie aus der Kurve 3 zu ersehen ist, wird am besten bei 650 mμ gemessen.

3. Reihenfolge der Reagentienzugabe und Empfindlichkeit der Methode

1 ml einer Th-Lösung, die 20 μg Th/ml enthielt und 0,01 n an HNO_3 war, wurde mit 0,5 ml 0,2 n Essigsäure und 4,5 ml 0,2 m Na-Acetatlösung versetzt. Nach Zufügen von 2 ml einer 0,05%igen Indooxinlösung in Äthanol brachte man das Volumen mit tridestilliertem Wasser in einem Meßkolben auf 10 ml. Die Reihenfolge der Reagentienzugaben

* Für die leihweise Überlassung des Gerätes sind wir der Fa. Beckman-München, sowie deren Wiener Vertretung, Fa. Inula, zu Dank verpflichtet.

zur Thoriumlösung wurde sodann variiert und die Durchlässigkeiten der einzelnen Lösungen wurden durch Messung am Beckman-Spektrophotometer, Mod. B, verglichen. Wenn die Th-Lösung nicht vor dem Indooxinzusatz mit Natriumacetat versetzt wird, wobei teilweise Hydrolyse des Th erfolgen dürfte, traten keine wesentlichen Abweichungen von einem Mittelwert von 60% Durchlässigkeit auf. Bei den weiteren Versuchen wurde die Reagentienzugabe, wenn nicht anders vermerkt, in der Reihenfolge: Th — Indooxin — Puffer durchgeführt.

Bei Messung am Lange-Colorimeter lassen sich 0,1 μg, am Beckman B-Instrument 0,5 μg Thorium/ml bequem bestimmen.

4. Geschwindigkeit der Farbbildung und Stabilität der gefärbten Verbindung

Die Farbbildung erfolgt sofort mit voller Intensität und bleibt bei niederen Thoriumkonzentrationen über mehrere Stunden konstant. Bei höheren Konzentrationen tritt jedoch nach einigen Stunden eine Fällung des Th-Indooxinats ein. Es empfiehlt sich daher, innerhalb einer Stunde nach Bereitung der Lösung zu messen. Das Ausfallen des Reagenses selbst wird durch Anwendung von 2 ml der alkoholischen Lösung auf 10 ml Endvolumen vermieden.

5. Erforderliche Reagensmenge

Zur Ermittlung der für die Reaktion erforderlichen Reagensmenge versetzte man 20 μg Th in 1 ml 0,01 n Salpetersäure mit zunehmenden Mengen einer 0,005%igen Indooxinlösung, brachte das Alkoholvolumen auf zumindest 2 ml, gab 5 ml des Acetatpuffers (p_H 5,6) zu und füllte sodann mit tridestilliertem Wasser auf 10 ml auf. Die Messung erfolgte am Beckman-Spektrophotometer.

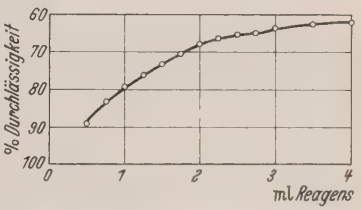


Abb. 2. Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der zugesetzten Reagensmenge

Wie aus Abb. 2 zu ersehen ist, erfolgt nach Zugabe von 3 ml der 0,005%igen Reagenslösung keine wesentliche Abnahme der Durchlässigkeit mehr. Für die Bestimmung von 1—10 μg Th sind daher 2 ml einer 0,005%igen Indooxinlösung ausreichend.

6. Einfluß von Fremdionen

Eine große Anzahl von Kationen reagiert mit Indooxin unter Bildung von blauen oder blaugrünen Verbindungen[1]. Die Tarnung dieser Kationen gelingt mit keinem der üblichen Komplexbildner (Äthylendiamintetraacetat, Citrat, Cyanid, Fluorid, Sulfosalicylat, Tartrat usw.). Die Reaktion mit Indooxin ist daher — zum Unterschied von der mit Quer-

cetin[6] — nur dann auf Thorium anzuwenden, wenn die Abwesenheit von Fremdionen bis auf Alkali- und Erdalkaliionen sicher ist. Chlorid und Sulfat stören nicht.

7. Einfluß der Temperatur

1 ml einer Th-Lösung mit 5 bzw. 10 bzw. 20 μg Th (0,01 n an HNO_3), ferner 1 ml 0,01 n Salpetersäure für den Leerwert, wurden mit 1 ml einer 0,05%igen Indooxinlösung versetzt; 5 ml des Acetatpuffers von p_H 5,6 wurden zugegeben und das Volumen der Lösung mit tridest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Die Lösungen wurden auf 15, 20, 25 und 30° C gebracht und die Durchlässigkeiten der einzelnen Lösungen am Beckman-B-Spektrophotometer verglichen. Zwischen 15 und 30° C war die Temperatur ohne Einfluß auf die Durchlässigkeit der einzelnen Lösungen.

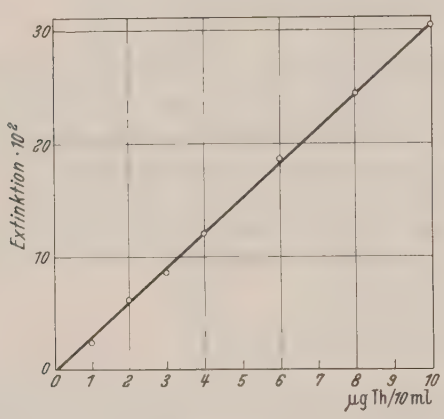


Abb. 3. Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration (Bereich zwischen 1 und 10 μg Th/10 ml; Lange-Colorimeter)

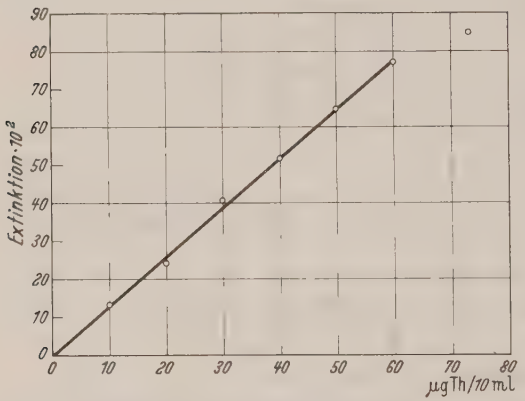


Abb. 4. Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration (Bereich zwischen 10 und 60 μg Th/10 ml; Beckman-B-Spektralphotometer)

8. Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes

a) Bereich zwischen 0,1 und 1 μg Th/ml. Die zu messenden Lösungen bestanden aus: 0—10 μg Th in jeweils 2 ml 0,01 n Salpetersäure, 2 ml einer 0,005%igen Indooxinlösung in Äthanol, 5 ml Acetatpuffer (p_H 5,6) und Wasser (Restmenge auf 10 ml).

Die Messungen erfolgten am Lange-Colorimeter. Die Mittelwerte von jeweils 2 Bestimmungen sind in der Abb. 3 wiedergegeben.

b) Bereich zwischen 1 und 6 μg Th/ml. Die zu messenden Lösungen bestanden aus: 0 bzw. 10—100 μg Th in jeweils 2 ml 0,01 n Salpetersäure,

2 ml einer 0,05%igen Indooxinlösung in Äthanol, 5 ml Acetatpuffer (p_H 5,6) und Wasser (Restmenge auf 10 ml).

Die Messungen erfolgten am Beckman-B-Spektrophotometer. Die Mittelwerte von jeweils 2 Bestimmungen sind in Abb. 4 wiedergegeben.

Die Lösungen mit einem Gehalt von über 1 μg Th/ml wären ohne Verdünnung nicht mehr mit dem Lange-Colorimeter meßbar gewesen. Lösungen, die mehr als 6 μg Th/ml enthielten, zeigten sofort nach der Bereitung eine Fällung von blauem Th-Indooxinat, so daß deren Messung nicht möglich war.

Wie aus den beiden Abb. 3 und 4 zu ersehen ist, wird das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich zwischen 0,1 und 6 μg Th/ml erfüllt.

9. Arbeitsvorschrift

Man verdampft die zu messende Th-haltige Lösung, die außer Alkali- und Erdalkaliionen keine anderen Kationen enthalten darf, zur Entfernung überschüssiger Säure in einer Quarzschale zur Trockene, löst den Rückstand mit 2 ml 0,01 n Salpetersäure heraus und bringt in einen 10 ml-Meßkolben. Die Schale wird mit 1 ml Wasser ausgespült und dieses ebenfalls in den Meßkolben gebracht. Nun gibt man 2 ml einer 0,005%igen Indooxinlösung, oder falls der Th-Gehalt größer als 10 μg ist, 2 ml einer 0,05%igen Indooxinlösung zu, schwenkt um und ergänzt das Volumen mit dem Natriumacetat-Essigsäurepuffer (p_H 5,6) auf 10 ml. Die Messung erfolgt bei 650 mμ innerhalb einer Stunde nach der Bereitung der Lösung. Für Thoriummengen über 5 μg kann das Beckman-Spektrophotometer mit 1 cm-Küvetten verwendet werden. Für geringere Th-Mengen müssen Küvetten mit größerem Lichtweg oder ein Gerät höherer Empfindlichkeit verwendet werden, etwa das Lange-Colorimeter mit Galvanometerzusatz.

Zusammenfassung

Es wird eine empfindliche Methode zur photometrischen Bestimmung von Thorium mit Indooxin bei Abwesenheit von Fremdionen mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkaliionen beschrieben, die die Bestimmung von 0,1—6 μg Th im Milliliter gestattet.

Diese Arbeit wurde durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. F. Hecht ermöglicht, dem wir hiermit unseren Dank aussprechen wollen.

Literatur

[1] Berg, R., u. E. Becker: diese Z. **119**, 81 (1940). — [2] Hecht, F., u. W. Ehrmann: diese Z. **100**, 98 (1935). — [3] Prodinger, W., u. O. Svoboda: Mh. Chem. **85**, 23 (1954); vgl. diese Z. **145**, 218 (1955). — [4] Suk, V., M. Malát und O. Ryba: Chem. Listy **48**, 533 (1954). — [5] Svoboda, O., u. W. Prodinger: Mikrochim. Acta **1954**, 122; vgl. diese Z. **144**, 136 (1955). — [6] Tomic, E., u. H. Khalifa: Mikrochim. Acta (im Druck). — [7] Walpole, G. S.: J. chem. Soc. (London) **105**, 2501 (1914).

Dr. Ernst Tomic, II. Chemisches Universitäts-Institut, Wien IX, Währinger Str. 38

Aus dem Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf

Gerät zur optischen Endpunktsbestimmung bei der Calcium- und Magnesium-Titration mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA)

Von
M. Wallraf

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1957)

Die visuelle Endpunktsbestimmung der ÄDTA-Titration von Calcium mit Murexid als Indicator erfordert bekanntlich einige Übung. Dasselbe gilt für die Summentitration von Calcium und Magnesium mit Eriochromschwarz T als Indicator in Gegenwart von Aluminium, Eisen, Mangan und Titan, (mit Triäthanolamin, Ascorbinsäure und Kaliumcyanid getarnt[4, 7]).

Die Festlegung des Äquivalenzpunktes auf photoelektrischem Wege wurde u. a. schon von L. Aconsky u. M. Mori[1]; R. A. Chalmers[2]; A. C. Kibrick, M. Ross u. H. E. Rogers[6]; F. W. Fales[3] und A. Ringbom u. E. Vänninen[8] untersucht. Sie verwendeten handelsübliche Photometer, die zur Titration umgebaut wurden.

Im folgenden ist eine einfache, leicht selbst herzustellende Apparatur beschrieben, mit der man die Endpunktsbestimmung auf einen Tropfen einer 0,01 m ÄDTA-Lösung genau durchführen kann. Abb. 1 zeigt eine maßstabgerechte Skizze dieses Gerätes.

Die Lichtquelle (Autobirne 6 V, 50 W) ist im Brennpunkt einer Bikonvexlinse (Brennweite 75 mm, Durchmesser 50 mm) angebracht. Das parallele Licht fällt durch ein Metallinterferenzfilter (Zeiss J 62, 1 A) und die zu titrierende Lösung (in einem 600 ml Becherglas) auf eine Selenzelle (Durchmesser 40 mm). Der dort entstehende Photostrom wird mittels eines Spiegelgalvanometers (Spiegelreflexgalvanometer, Empfindlichkeit: $4 \cdot 10^{-9}$ A/mm) registriert. Ein Magnetrührer besorgt die Durchmischung während der Titration.

Um Helligkeitsschwankungen der Glühbirne auszuschalten, empfiehlt sich die Verwendung eines Akkumulators.

Die angeführten Einzelteile sind in einem Metallgehäuse untergebracht. Dabei ist zu beachten, daß die Photozelle gegen das Gehäuse z. B. durch einen Pertinaxring isoliert wird. Der Magnetrührer verursacht im Metallgehäuse Induktionsströme. Bei fehlender Isolierung würden die Induktionsströme die Galvanometeranzeige stören.

Zur besseren Ausnutzung des Lichtes ist das Innere des Metallgehäuses zwischen Lichtquelle und Linse mit einer spiegelnden Aluminiumfolie belegt.

Die Lampenwärme wird durch Schlitze abgeleitet. Gegen Lichtzutritt von oben ist das Becherglas durch einen seitlich übergreifenden Deckel geschützt. Die Ein-

trittsöffnung für die Bürettenspitze hat einen Durchmesser von etwa 20 mm. Sie ist so angebracht, daß der einfallende Tropfen am Rande des Becherglases herunterlaufen kann. Auf diese Weise werden die durch Schlierenbildung während der Titration verursachten Galvanometerschwankungen vermieden; außerdem treten so keine Verluste durch Spritzen auf.

Das Filter zwischen Linse und Becherglas bewirkt, daß die Photozelle auf die sich im Äquivalenzpunkt bildenden Farbstoffe (Murexid: blau,

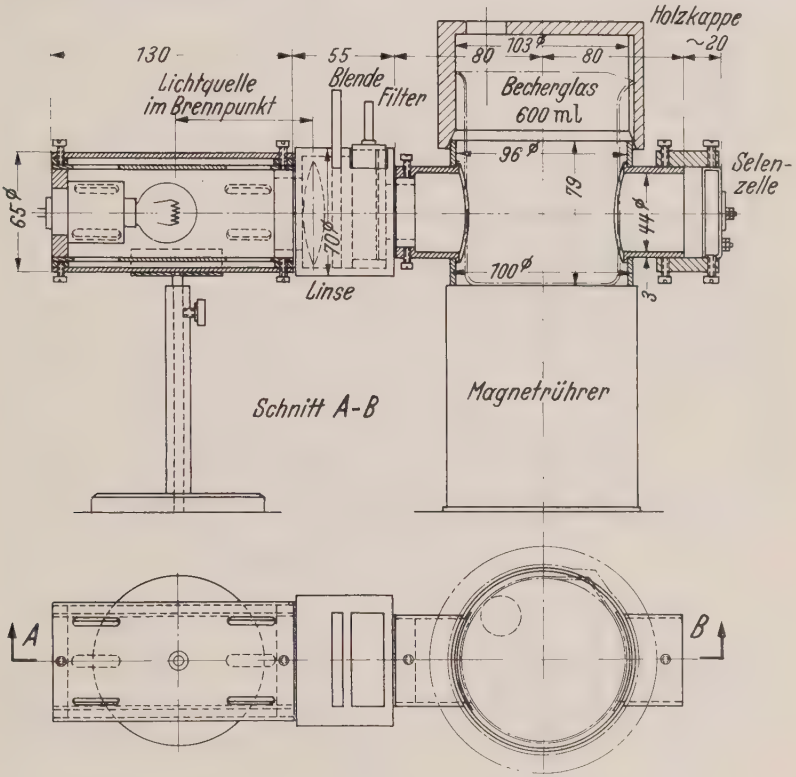


Abb. 1. Skizze der Titrationsapparatur

Erio T: blau) anspricht. Es dürfen vom kontinuierlichen Spektrum der Lichtquelle nur die Wellenlängen durchgehen, die vorwiegend der vom Metallion befreite Indicator absorbiert. Auf diese Weise geht die Lichtmenge, die die Photozelle trifft, während der Titration zurück. Der Galvanometerausschlag sinkt und hat im Äquivalenzpunkt seinen kleinsten Wert.

Zur Auswahl des günstigsten Lichtfilters war die Aufnahme der Extinktionskurven der Farbstoffe und ihrer Metallverbindungen nötig. Abb. 2 (S. 334) bringt die Kurven von Murexid und Ca-Murexid, Abb. 3 die entsprechenden Kurven von Erio T und seiner Mg-Verbindung.

Die Kurven wurden mit einem Spektralphotometer (mit Multiplier, Empfindlichkeit: 5–2,0 mμ Bandbreite/100 Skalenteile) an Lösungen von $CaCl_2$ (aus $CaCO_3$) und $MgCl_2$ aufgenommen.

Extinktionsmaxima:

Murexid:	540 mμ	Erio T:	620 mμ
Ca-Murexid:	505 mμ	Mg-Erio T:	550 mμ

Die Extinktionskurven und entsprechende Versuche bestätigen, daß ein Filter mit dem Durchlaßmaximum 620 mμ für beide Titrationen ge-

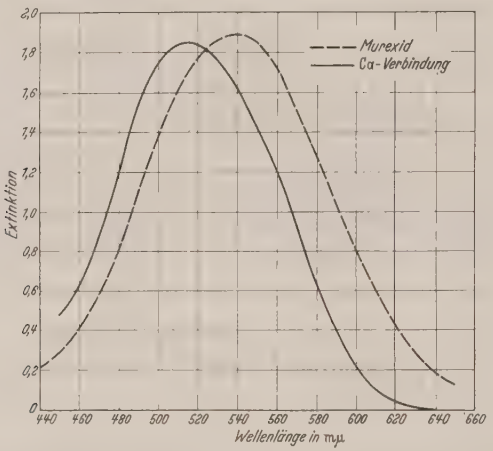


Abb. 2. Extinktionskurve von Murexid und seiner Ca-Verbindung

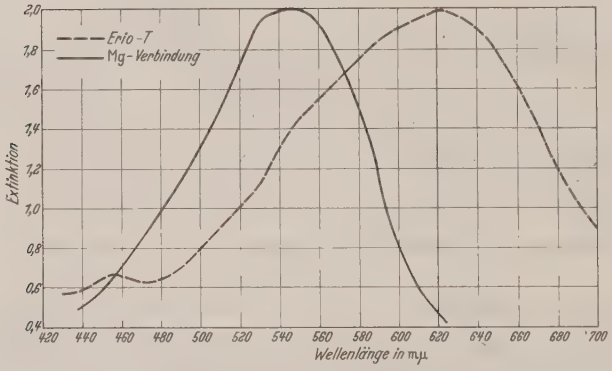


Abb. 3. Extinktionskurve von Erio T und seiner Mg-Verbindung

eignet ist. Denn in beiden Fällen ist bei dieser Wellenlänge der prozentuale Extinktionsanteil des Farbstoffs gegenüber dem seiner Metallverbindung so groß, daß er zur exakten Endpunktsbestimmung ausreicht.

Mit diesem Gerät wurden Calcium und Magnesium in Zementen, Schlacken und Rohmehlen mit ÄDTA bestimmt. Die erzielte Genauigkeit

war mindestens gleich der der gravimetrischen Verfahren. Eine vorherige Abtrennung von SiO_2 war nicht erforderlich. Bei der Ca-Titration wurden Al, Fe, Mn und Ti durch Triäthanolamin getarnt. Bei der Summenbestimmung von Calcium und Magnesium wurden als Tarnmittel Triäthanolamin, Ascorbinsäure und Kaliumcyanid benutzt. Die genaue Arbeitsvorschrift wurde an anderer Stelle veröffentlicht.[9]

Nach Fertigstellung der obigen Arbeit haben wir Kenntnis von einer Veröffentlichung von P. Karsten, H. L. Kies, H. T. J. van Engelen u. P. de Hoog[5] erhalten, worin ebenfalls eine photometrische Endpunktsbestimmung der ÄDTA-Titration von Calcium und Magnesium beschrieben wird. Aus der Veröffentlichung geht nicht hervor, ob es sich bei dem verwendeten Gerät um ein handelsübliches Photometer oder um eine selbst zusammengestellte Apparatur handelt. Das Gerät von Karsten u. Mitarb. unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von unserer Apparatur:

1. Ca wird bei der Wellenlänge 580 mμ, Ca + Mg bei 546 mμ titriert. Man braucht 2 Filter und eine Quecksilberdampflampe (als Lichtquelle). — 2. Es wird offenbar ein Galvanometer mit konstantem Nullpunkt benutzt. Deshalb muß die Primärintensität der Lichtquelle mittels einer zusätzlichen Blende zwischen Linse und Becherglas variiert werden können. Außerdem ist (nach der der Originalarbeit beigefügten Apparatskizze zu urteilen) statt einer Selenzelle eine Alkaliphotozelle eingebaut. Deren Photoströme sind so klein, daß sie vor der Registrierung durch ein Galvanometer noch einen Verstärker durchlaufen müssen. — 3. Bei der Ca + Mg-Bestimmung bei 546 mμ fällt die Extinktion während der Titration ab. Bei der von uns gewählten Arbeitsweise läßt sich nach unserer Erfahrung der Äquivalenzpunkt bei fallender Extinktion nicht genau festlegen. Denn infolge Verdünnung durch die zugefügte Titrationslösung und wegen der Zersetzung des Indicators fällt die Extinktion auch über den Äquivalenzpunkt hinaus weiter ab.

Zusammenfassung

Es wird eine leicht selbst herzustellende Apparatur beschrieben, mit der sich der Endpunkt der ÄDTA-Titration von Ca und Ca + Mg auf optischem Wege auf einen Tropfen einer 0,01 m ÄDTA-Lösung genau festlegen läßt. Für beide Titrationen ist ein Metallinterferenzfilter mit dem Durchlaßmaximum 620 mμ zu verwenden.

Literatur

[1] Aconsky, L., and M. Mori: Analyt. Chemistry **27**, 1001 (1955); vgl. diese Z. **150**, 450 (1956). — [2] Chalmers, R. A.: Analyst **79**, 519 (1954); vgl. diese Z. **145**, 201 (1955). — [3] Fales, F. W.: J. biol. Chemistry **204**, 577 (1953); vgl. diese Z. **148**, 50 (1955/56). — [4] Flaschka, H., u. R. Püschel: diese Z. **143**, 330 (1954). — [5] Karsten, P., H. L. Kies, H. T. J. van Engelen u. P. de Hoog: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 64 (1955); vgl. diese Z. **148**, 202 (1955/56). — [6] Kibrick, A. C., M. Ross and H. E. Rogers: Proc. Soc. exper. Biol. Med. **81**, 353 (1952); vgl. diese Z. **140**, 235 (1953). — [7] Přibil, R.: Chem. Listy **47**, 1333 (1953); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954). — [8] Ringbom, A., u. E. Vänninen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 153 (1954); vgl. diese Z. **145**, 294 (1955). — [9] Wallraf, M.: Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. **81**, 41 (1957) und Berichtigung im Heft 5/6 ebenda.

Dr. Maria Wallraf, Düsseldorf, Tannenstraße 2

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Induced Reactions in Cerimetry

Part II*

With Iron(II) as Inductor

By

G. Gopala Rao, P. Jagan Mohan and M. N. Sastri

(Eingegangen am 21. Februar 1957)

It is commonly believed that oxidations with ceric sulphate are not affected by induced reactions, unlike oxidations with potassium permanganate and potassium dichromate. Recently Gopala Rao and Sastri[2] have reported that oxalic acid interferes in the cerimetric titration of hydroquinone. It is well known that hydroquinone is readily oxidised to quinone by ceric sulphate. According to the findings of Gopala Rao and Sastri, the oxidation of hydroquinone to quinone induces the oxidation of a difficultly oxidisable substance like oxalic acid. According to the customary nomenclature, hydroquinone is the inductor, oxalic acid is the acceptor, and the ceric sulphate the actor. We have now found that oxalic acid interferes in the titration of an iron(II) solution by ceric sulphate. Pound[1] claimed that ferrous iron can be titrated accurately by ceric sulphate even in the presence of oxalic acid. In our opinion, Pound failed to observe the interference of the induced oxidation of oxalic acid, because he carried out the titration of iron(II) in the presence of phosphoric acid, using diphenylamine as the inside indicator. We have been able to discover the induced interference of oxalic acid, because we have titrated the iron(II) solution in the absence of phosphoric acid, employing N-phenyl anthranilic acid as inside indicator, which does not require the use of phosphoric acid. We have thus made the important observation that phosphoric acid is an induction suppressor.

Experimental

Mohr's Salt Solution. A solution of Mohr's salt of known strength is prepared from a sample of E. Merck's "Guaranteed Reagent" ferrous ammonium sulphate. This is free from copper, manganese etc.;

Oxalic Acid. The oxalic acid employed in the investigation is a sample of "Analytical Reagent" quality supplied by the British Drug House Ltd.;

Ceric Sulphate. A solution of ceric sulphate has been prepared from a sample of cerous oxalate not free from rare-earths. All other chemicals employed in the investigation are of reagent grade.

---

* Part. I: Z. analyt. Chem. **152**, 351 (1956).

In the experiments described below, an aliquot portion of MOHR's salt solution is taken in an Erlenmeyer flask to which requisite volumes of oxalic acid solution and sulphuric acid solution are added. The total volume of the mixture is made upto 50 ml by the addition of water and the mixture titrated with a standard solution of ceric sulphate (0.6 N with respect to sulphuric acid) using 3 drops of 0.1% N-phenyl anthranilic acid as indicator.

Variation of the Induction Factor with Variation in Oxalic Acid Concentration. The results of these experiments are recorded in Table 1.

Table 1. *X ml of oxalic acid + 10 ml of Mohr's salt solution + 5 ml of 6 N sulphuric acid + water to make upto 50 ml*

Amount of iron(II) taken Millimols	Amount of oxalic acid added Millimols	Apparent amount of iron(II) found by cerimetric titration Millimols	Percentage error	Induction factor F
0.3263	nil	0.3263	—	—
0.3263	0.0863	0.3418	4.7	0.047
0.3263	0.1726	0.3591	10.1	0.101
0.3263	0.2589	0.3668	12.4	0.124
0.3263	0.4315	0.3869	18.6	0.186
0.3263	0.8630	0.3962	21.4	0.214

The induction factors given here can only be taken as approximate, because the value of the factor depends upon the speed of the titration and other variable factors. From the results in Table 1, it is seen that the induction factor increases with increasing concentration of the acceptor (oxalic acid), when the concentration of the inductor iron(II) is kept constant.

Under ordinary circumstances, ceric sulphate does not react rapidly enough with oxalic acid in the cold, as can be seen by the fact that the addition of the first drop of ceric sulphate to a cold acidified solution of oxalic acid produces immediately the color change of the N-phenyl anthranilic acid indicator. But when a known quantity of iron(II) is titrated with ceric sulphate in the presence of oxalic acid, the amount of ceric sulphate consumed is more than what is necessary to oxidise the ferrous iron. This indicates that the oxidation of iron(II) by ceric sulphate induces the oxidation of oxalic acid by ceric sulphate.

Variation of the Induction Factor with Variation in the Concentration of the Inductor Iron (II). The results of such experiments are recorded in Table 2 (p. 338).

From the results in Table 2, it will be observed that the induction factor decreases with an increase in the concentration of iron(II) keeping the concentration of oxalic acid constant.

Table 2

Amount of iron(II) taken Millimols	Amount of oxalic acid added Millimols	Apparent amount of iron(II) found by cerimetric titration Millimols	Induction factor F
0.1631	0.1726	0.1842	0.129
0.3263	0.1726	0.3591	0.101
0.4894	0.1726	0.5138	0.050
0.6526	0.1726	0.6733	0.032

Variation of the Induction Factor with Variation in the Concentration of Sulphuric Acid. The results of such experiments are presented in Table 3.

Table 3

Amount of iron(II) taken Millimols	Amount of oxalic acid added Millimols	Concentration of sulphuric acid	Apparent amount of iron(II) found by cerimetric titration Millimols	Induction factor F
0.3263	0.1726	0.6 N	0.3591	0.101
0.3263	0.1726	1.2 N	0.3544	0.086
0.3263	0.1726	2.4 N	0.3482	0.067
0.3263	0.1726	4.8 N	0.3418	0.048

From the results in Table 3, it will be noted that the value of induction factor decreases as the concentration of sulphuric acid is increased.

Influence of Phosphoric Acid on the Induction Factor. In Table 4 are recorded the results obtained in a study of the influence of phosphoric acid on the interference of oxalic acid in the cerimetric estimation of iron(II).

Table 4

Amount of iron(II) taken Millimols	Amount of oxalic acid added Millimols	Volume of syrupy phosphoric acid Millilitres	Apparent amount of iron(II) found by cerimetric titration Millimols	Induction factor F
0.3250	nil	2.0	0.3250	—
0.3250	0.863	0.5	0.3451	0.062
0.3250	0.863	1.0	0.3329	0.024
0.3250	0.863	2.0	0.3297	0.015
0.3250	0.863	3.0	0.3263	0.004
0.3250	0.863	4.0	0.3250	—

The results of Table 4 show that the phosphoric acid suppresses the induction and the induction factor decreases as the concentration of phosphoric acid is increased.

Titrations with Di-phenyl Benzidine as Indicator. Experiments have also been made on the titrations of iron(II) with ceric sulphate, using

diphenyl benzidine as inside indicator, in the presence of phosphoric acid. The results are incorporated in Table 5.

Table 5. *Sulphuric acid concentration in the reaction mixture = 1 N. 3 ml of syrupy phosphoric acid were added in each case*

Amount of iron(II) taken Millimols	Amount of oxalic acid added Millimols	Apparent amount of iron(II) found by cerimetric titration Millimols	Percentage error
0.3813	nil	0.3813	—
0.3813	0.25	0.3853	1.05
0.3813	0.50	0.3874	1.60
0.3813	1.00	0.3888	1.92

From the results in Table 5, it will be noticed that oxalic acid interferes in the cerimetric titration of iron(II) even by the procedure adopted by POUND, if the concentration of oxalic acid is high and if the concentration of phosphoric acid is not too high.

Summary

1. Contrary to the customary belief that cerimetric titrations of iron(II) are not affected by induced reactions, we have now found that oxalic acid interferes in the determination of MOHR's salt by ceric sulphate. The induction factor increases with increase in the concentration of oxalic acid, keeping the concentration of iron(II) constant.

2. The induction factor decreases as the concentration of iron(II) is increased keeping the concentration of oxalic acid constant.

3. Increase in sulphuric acid concentration also decreases the induction factor when other conditions are kept constant.

4. Syrupy phosphoric acid suppresses the induced oxidation of oxalic acid; the extent of suppression depends on the amount of phosphoric acid and other conditions. Hence, cerimetric estimation of iron(II) cannot be made accurately even in the presence of phosphoric acid, when oxalic acid is present.

References

[1] POUND, J. R.: Chem. Engng. Mining Rev. **32**, 418 (1940). — [2] RAO, G. GOPALA, and T. P. SASTRI: Z. analyt. Chem. **152**, 351 (1956).

Prof. G. GOPALA RAO, Dr. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule (Universität) Gießen

Ein spektrochemisches Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen in Böden, Düngemitteln und biologischem Material*

Von
K. Scharrer und G. K. Judel

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

1. Einleitung

In steigendem Maße interessiert man sich in Wissenschaft und Praxis für eine Reihe von Elementen, die für den normalen Ablauf der Lebensvorgänge in Pflanze, Tier und Mensch von großer Wichtigkeit sind, obwohl sie nur in äußerst geringen Mengen im Organismus vorhanden sein müssen. Je mehr man die Bedeutung dieser Spurenelemente für die pflanzliche und tierische bzw. menschliche Ernährung, somit in ihrer Eigenschaft als Mikronährstoffe, erkennt, desto dringender wird die Forderung nach Analysenverfahren zu ihrer quantitativen Bestimmung.

Zur Zeit werden hierfür vorwiegend photometrische Methoden verwandt, die einen sehr genauen Nachweis bei einem vertretbaren Zeitaufwand gestatten. Ein Nachteil der photometrischen Methoden liegt jedoch darin, daß sie immer nur die Analyse eines einzelnen Elementes ermöglichen. In letzter Zeit mehren sich nun die Stimmen, die darauf hinweisen, daß die isolierte Betrachtung eines einzelnen Elementes u. U. zu Fehlschlüssen gelangen kann, da die Spurenelemente sich gegenseitig beeinflussen können[13]. Zur Klärung physiologischer Fragen ist es deshalb oft erforderlich, daß man alle in Betracht kommenden Mikronährstoffe — es sind dies für die Pflanzen Bor, Kupfer, Mangan, Molybdän und Zink, für Tier und Mensch Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink und Jod bzw. Fluor — bestimmt. Bei Verwendung photometrischer Methoden wird hierfür viel Zeit beansprucht.

Die Spektralanalyse wäre für diese Aufgabe gut geeignet, läge die Konzentration der meisten Spurenelemente nicht so nahe an der spektrochemischen Nachweisgrenze. Außerdem schwankt der Gehalt an Makronährstoffen in den zu untersuchenden Substanzen (pflanzliche und tierische Produkte, Böden, Düngemittel usw.) recht beträchtlich, so daß die Spektralanalyse der genannten Spurenelemente eine Standardabweichung (mittleren Fehler) von $\pm$ 10—40% aufweist, die für viele Erfordernisse zu groß ist.

* Die vorstehende Arbeit wurde durch eine finanzielle Beihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Wir haben nun versucht, durch Vorschalten eines chemischen Trennungsganges diese Schwierigkeiten zu beseitigen, und ein spektrochemisches Analysenverfahren ausgearbeitet, das es gestattet, alle Mikronährstoffe (mit Ausnahme von Bor, Jod und Fluor*) in einem Arbeitsgang mit einer Standardabweichung von $\pm 5\%$ zu bestimmen. Interesseshalber wurde die Analyse auch auf die Elemente Blei, Nickel, Silber und Vanadium ausgedehnt. Das Verfahren wurde ausschließlich zur Untersuchung von Bodenextrakten[11], biologischem Material, Düngemitteln und Chemikalien benutzt, doch kann es wahrscheinlich auch auf anderen Gebieten mit Vorteil angewendet werden.

2. Vorbereitung der Proben

Bei der Untersuchung von Düngemitteln wird eine Durchschnittsprobe (1—10 g, je nach dem Gehalt an Spurenelementen) entsprechend dem Grad ihrer Löslichkeit entweder in Wasser bzw. Säuren gelöst oder mit Mineralsäuren aufgeschlossen und der unlösliche Rückstand abfiltriert. In jedem Falle sollte eine klare Lösung angestrebt werden.

Böden können nicht ohne weiteres aufgeschlossen werden. Will man den Gesamtgehalt an Spurenelementen ermitteln, so wird 1 g lufttrockene, gemahlene Feinerde in einem 50 ml-Kjeldahl-Kolben mit 2—3 ml Salpetersäure und 3 ml Perchlorsäure auf dem Sandbad naß verascht. Der anorganische Rückstand wird verlustlos in eine Platinschale übergeführt; hier wird unter mehrmaliger Zugabe von je 3—5 ml Flußsäure (insgesamt etwa 15 ml) und Umrühren mit einem Platindraht die Kieselsäure abgeraucht. Die noch feuchte Masse wird mit 10%iger Salzsäure aufgenommen, bis zur vollständigen Lösung in einem Becherglas gekocht und in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt[16].

Ist dagegen die Bestimmung des leichtlöslichen Anteils der Spurenelemente das Ziel der Untersuchung, so werden 5—20 g lufttrockene Feinerde mit der 10fachen Menge des gewünschten Extraktionsmittels durch Ausschütteln ausgezogen[15]. Der Boden wird abfiltriert und das Filtrat oder ein aliquoter Teil davon dem Trennungsgang zugeführt.

Zur Vorbereitung von biologischem Material werden 5 g der feingemahlenen Substanz mit einem Oxydationsgemisch aus 2 ml Schwefelsäure, 5 ml Perchlorsäure und 40 ml Salpetersäure auf dem Sandbad naß verascht[12]. Der Aufschluß ist im allgemeinen eine klare Lösung. Bei kalkreichen Pflanzen tritt zwar eine Ausfällung von Gips ein, doch löst sich dieser größtenteils wieder beim Verdünnen und Erwärmen der Analysenlösung.

* Da Bor bei dem hier angegebenen Verfahren nicht miterfaßt wird, ist zu seiner Bestimmung eine spezielle Analyse mit borfreien Elektroden erforderlich. Jod und Fluor können im Flammenbogen nicht analysiert werden.

Die solcherart gelösten oder aufgeschlossenen Proben werden quantitativ in ein 100 ml-Kölbchen übergeführt und dieses mit bidest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Für die quantitative Spektralanalyse benötigt man Bezugselemente als Berechnungsgrundlage. Als Bezugselement für Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Silber und Vanadium wählten wir das Eisen (40 mg Fe je Probe), als Bezugselement für Zink das Cadmium (200 μg Cadmium je Probe). Cadmium kam in keiner der von uns bisher untersuchten Substanzen in merklicher Menge vor, weshalb die benötigten 200 μg Cadmium stets ohne weiteres aus einer Stammlösung zugegeben wurden.

Auch die 40 mg Eisen wurden zu jeder Probe aus einer Stammlösung zugeführt, sofern die Probe keinen oder nur einen sehr geringen Eisengehalt hatte, was bei zahlreichen Pflanzen und Düngemitteln der Fall war. In manchen Pflanzen und in den Aufschlüssen bzw. Extrakten von Böden und einigen Düngemitteln ist der Eisengehalt jedoch sehr beträchtlich. Hier läßt sich eine Eisenbestimmung nicht umgehen.

Bei der Eisenbestimmung haben wir uns für das photometrische Verfahren mit α,α'-Dipyridyl nach H. Baron[1] entschieden. Hierbei werden 1—10 ml der zu untersuchenden Lösung in ein 25 ml-Kölbchen gegeben und mit 0,1 n—10 n Natronlauge (je nach der Stärke der vorgelegten Säure) gegen einen Tropfen Phenolphthaleinlösung neutralisiert. Nach Zugabe von 2 ml 5—6%iger schwefliger Säure und 1 ml Reagens (Reagenslösung: 1,0 g α,α'-Dipyridyl, gelöst in 100 ml 0,1 n Salzsäure), wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und das Ganze gut durchgeschüttelt. Der sich bildende rote Farbkomplex kann nach 1 Std im Photometer ELKO II in 1 cm-Küvetten unter Verwendung des Filters S 49 gemessen werden. Der Meßbereich geht von 20—150 μg Fe, konzentriertere Lösungen müssen entsprechend verdünnt werden. Die Farblösungen sind mindestens 36 Std haltbar.

Ergibt die Eisenbestimmung einen Gehalt von mehr als 0,5 mg Fe/ml, so erübrigt sich bei der Probe eine Zugabe von Eisen. Statt dessen verwendet man für den nachfolgenden Trennungsgang einen Teil des Aufschlusses, der einem Gesamtgehalt von genau 40 mg Fe entspricht.

Ist der Eisengehalt hoch, aber geringer als 0,5 mg Fe/ml, dann benutzt man einen aliquoten Teil des Aufschlusses und ersetzt das ihm an 40 mg Fe fehlende Eisen durch Zugabe einer entsprechenden Menge Eisen-Stammlösung.

In jedem Falle weist die nun dem Trennungsgang zugeführte Probenlösung einen Gehalt von 40 mg Eisen und 200 μg Cadmium auf.

Zur Herstellung der Eisen-Stammlösung werden 4 g reinster Eisenschwamm (oder die entsprechende Menge einer anderen Eisenverbindung) in 40 ml Salzsäure (D 1,16) gelöst, mit 10 ml Salpetersäure unter Er-

wärmen oxydiert und nach dem Erkalten mit bidest. Wasser auf 2 Liter aufgefüllt. In der Eisen-Stammlösung sollte das Eisen stets in seiner dreiwertigen Form vorliegen. Die Cadmium-Stammlösung wird durch Lösen von Cadmiumacetat in bidest. Wasser gewonnen.

Die Berechnung der analysierten Spurengehalte basiert auf den Bezugselementen, wobei zunächst angenommen werden soll, daß diese völlig frei von Spurenelementen seien. Wendet man das Verfahren auf 1 g Pflanzensubstanz + 40 mg Fe + 200 μg Cd an und ergibt die Analyse z. B. einen Gehalt von 40 μg Mangan, so sind dies — auf 1 g Ausgangssubstanz bezogen — 40 ppm Mangan. Analog erfolgt die Berechnung der anderen Spurenelemente und auch des Zinks in bezug auf 200 μg Cadmium.

3. Trennungsgang

Zur Abtrennung der Makroelemente in den Proben bedienen wir uns einer Modifikation der Methode von A. Stetter und E. Exler[14]. Hierbei wird durch Zusatz von Sulfosalicylsäure der Ausfällung von Hydroxyden vorgebeugt, die Schwermetalle (Spurenelemente) werden bei p_H 4,8 mit Natrium-Pyrrolidindithiocarbaminat gefällt und die Metall-Carbaminate mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt enthält dann quantitativ die Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sn, V und Zn.

Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß es in Bodenextrakten, Düngemitteln und biologischem Material alle Makroelemente völlig eliminiert und dadurch die Spurenelemente relativ anreichert. Es eignet sich — allgemein betrachtet — für alle jene Fälle, wo mehrere der angeführten Elemente als Spuren bestimmt werden sollen und wo zugleich keines oder nur eins der obigen Elemente in wesentlich größerer Konzentration vorkommt.

Reagentien. a) Wasser, aus einem Quarzgefäß bidestilliert.

b) Salzsäure, aus einem Quarzgefäß bidestilliert. Die Salzsäure ist dann etwa 6 normal. Zur Verwendung wird sie im Verhältnis 1 : 10 mit bidest. Wasser verdünnt.

c) Ammoniak-Lösung. Eine konzentrierte Ammoniaklösung wird durch Destillieren von käuflichem Ammoniak p.a. in der Wärme und Auffangen in bidest. Wasser gewonnen. Eine 3—4 n Ammoniaklösung erhält man durch Isothermdestillation von Ammoniak (im leeren Exsiccator) aus NH_4OH p.a., und ebenfalls Auffangen in bidest. Wasser.

d) Sulfosalicylsäure. 250 g Sulfosalicylsäure werden in etwa 200 ml dest. Wasser gelöst und mit konzentrierter Ammoniak-Lösung auf p_H 4,8 eingestellt. Man läßt über Nacht etwa 20 ml Carbaminatlösung nach gründlichem Umrühren einwirken und extrahiert am folgenden Tage die ausgefallenen Metallcarbaminate durch Ausschütteln mit Chloroform p.a. Anschließend wird die Sulfosalicylsäurelösung auf 90°C erwärmt (um das zurückgebliebene Chloroform zu vertreiben und die nicht verbrauchte Carbaminat-Lösung zu zersetzen) und mit bidest. Wasser auf 2 Liter aufgefüllt.

Bei Aufschluß von 5 g lufttrockener Pflanzensubstanz verwendet man für einen Trennungsgang 30 ml dieser Sulfosalicylsäurelösung. Für andere Substanzen muß die erforderliche Menge stöchiometrisch so berechnet werden, daß immer ein Überschuß an Sulfosalicylsäure vorhanden ist. Die ungefähre Zusammensetzung der Makroelemente der Proben dürfte ja in den meisten Fällen bekannt sein, da es sich in der Spektrochemie fast immer um Reihenuntersuchungen von Substanzen handelt, die in ihrer Grundzusammensetzung ähnlich sind.

e) Carbaminat-Lösung. Darstellung nach K. Gleu u. R. Schwab[2]. 200 ml eines vergällten Äthylalkohols werden mit 18 ml reinem Pyrrolidin und 12 ml Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach Zugabe von 30 ml 8 n Natronlauge kristallisiert beim Stehenlassen und Abkühlen das weiße Natrium-Pyrrolidindithiocarbaminat aus. Nach 2 Std werden die Kristalle abgesaugt, je 1 mal mit wenig Äthanol, dann mit Essigsäureäthylester gewaschen. Man trocknet auf Filterpapier im staubfreien Raum an der Luft (Ausbeute etwa 32 g).

Von diesem Salz werden 5 g, in 100 ml bidest. Wasser gelöst, verwendet. Da die Natrium-Pyrrolidindithiocarbaminat-Lösung sich langsam zersetzt, wird sie zweckmäßig vor jedem Gebrauch frisch angesetzt.

f) Chloroform p.a.

g) Natriumacetat-Puffer. 50 g Natriumacetat werden in 500 ml dest. Wasser gelöst. 7 Teile dieser Lösung + 3 Teile 1 n Essigsäure ergeben ein Puffergemisch für p_H 4,88. Es wird in gleicher Weise mit Carbaminat-Lösung gereinigt, wie zuvor bei der Sulfosalicylsäure beschrieben.

Alle diese Lösungen — mit Ausnahme des Chloroforms — werden in Polyäthylenflaschen aufbewahrt. Für den chemischen Trennungsgang ist die Verwendung von Quarzgeräten nicht unbedingt erforderlich. Es können Glas- und glasierte Porzellangefäße benutzt werden; doch müssen diese nach jedem Gebrauch gründlich mit Chromschwefelsäure gesäubert bzw. mit Königswasser ausgekocht werden.

Arbeitsvorschrift. Die zu untersuchende Lösung wird in ein 250 ml-Becherglas gegeben, mit den Bezugselement-Stammlösungen, mit 30 ml Sulfosalicylsäure und 2 ml Acetatpuffer versetzt und mit den verschieden konzentrierten Ammoniaklösungen auf etwa p_H 3,8 gebracht. (Die p_H-Einstellung erfolgt vorteilhaft mit einer Glaselektrode.) Das Ganze wird über einem Pilzbrenner auf 68 °C erhitzt (Thermometer). Die heiße Lösung wird in einen 250 ml-Schütteltrichter übergeführt und 2mal mit wenig bidest. Wasser nachgespült. Sofort hinterher gibt man 15 ml Carbaminat-Lösung in den Schütteltrichter, schüttelt etwa 15—30 sec kräftig durch und kühlt mit fließendem Leitungswasser ab.

Der schwarze Carbaminat-Niederschlag, dessen Farbe vom Überschuß an Fe-Carbaminat herrührt, schwimmt grobflockig auf der Lösung. Die Lösung selbst wird beim Abkühlen meist klar und farblos. Sind größere Mengen an Titan vorhanden, so ist die Lösung durch den Titan-Sulfosalicylsäure-Komplex gelb gefärbt. Wird die Lösung nicht klar, so ist wahrscheinlich zu wenig Sulfosalicylsäure zugegeben worden. Dies kann noch nachträglich unter gleichzeitigem Erwärmen korrigiert werden.

Der p_H-Wert der Lösung ist infolge der Natrium-Ionen des Carbaminats und durch den zugesetzten Acetatpuffer auf p_H 5—6 gestiegen. Ein Anstieg über p_H 6,5 sollte vermieden werden.

Nach dem Abkühlen wird der Schütteltrichter mit einem sauberen Handtuch abgetrocknet, der Auslauf mit bidest. Wasser abgespritzt und mit einem Röllchen aus Filtrierpapier abgetrocknet.

Mit je 5—10 ml Chloroform erfolgt nun die Extraktion des Niederschlages, Schütteldauer je 15 sec. Sobald bei einer Extraktion die Chloroformphase gelb bis farblos bleibt, wird sie nicht sofort abgelassen, sondern die Ausschüttelung nach Zugabe von 1 ml Salzsäure (1 : 10 verdünnt) wiederholt. (Bei den ersten Tropfen der HCl-Zugabe muß eine milchigweiße Trübung durch ausfallende Carbaminsäure auftreten. Ist dies nicht der Fall, so muß diese Extraktion unter Zugabe von 10 ml Carbaminat-Lösung erfolgen.) Auch bei den zwei folgenden Extraktionen werden je 2 ml Salzsäure zugesetzt. Wenn die Chloroformphase nach zwei- bis dreimaliger HCl-Zugabe (p_H soll dadurch auf etwa 2 gesunken sein) farblos bleibt — also etwa nach 5—6 Chloroformextraktionen — ist der Trennungsgang beendet. Der Zeitbedarf für zwei nebeneinander durchgeführte Trennungsgänge beträgt 20—30 min.

Die einzelnen Extrakte werden in einem 100 ml-Porzellantiegel gesammelt und unter einem Oberflächenverdampfer vom Chloroform befreit. Der schwarze Rückstand wird über Nacht im Muffelofen bei 450 °C verascht; während des Aufheizens müssen Deckel aufgelegt werden, um eine gegenseitige Verunreinigung der Tiegelinhalte durch Verspritzen zu vermeiden.

Der veraschte Chloroformextrakt, der nun fast ausschließlich aus rotbraunem Fe_2O_3 besteht, wird zur Spektralanalyse verwendet. Infolge der Zugabe von Bezugselementen ist es nicht erforderlich, die Asche restlos aus den Tiegeln zu gewinnen.

4. Spektrochemische Analyse

Für die spektrochemische Analyse kann das übliche quantitative Spektralverfahren mit Leitproben als Standard nicht verwendet werden, da die Spurengehalte in den einzelnen Substanzen zu große Unterschiede aufweisen. Es sei hier nur daran erinnert, daß der Kobaltgehalt eines Bodens etwa hundertmal so hoch ist wie in den Pflanzen, die auf ihm gewachsen sind. Da es sehr schwer sein dürfte, Standardproben mit einem genügend abgestuften Gehalt an allen Mikronährstoffen in den erforderlichen Mengen herzustellen, kommt für die Spektralanalyse nur ein leitprobenfreies Verfahren in Betracht. Dies bedeutet, daß vor Beginn der eigentlichen Analysen durch entsprechende Versuche die optimalen Bedingungen des spektrochemischen Verfahrens festgelegt und später so genau eingehalten werden müssen, daß sich die Mitnahme von Leitproben erübrigt.

Die für die Spektralanalyse günstigsten Bedingungen wie Elektrodenform, Stromstärke, Brenndauer usw. wurden durch Fahrspektrogramme* ermittelt. Trägt man die Schwärzung (S) der so aufgenommenen Linien graphisch gegen die einzelnen Zeitintervalle auf, so erhält man für alle in Frage kommenden Elemente charakteristische Kurven, die Aufschluß geben über die Eignungen der angewandten Versuchsbedingungen.

* Fahrspektrogramme sind spektrographische Aufnahmen, bei denen die Plattenkassette während des Brennens einer Probe in konstanten Zeitintervallen weitergedreht wird. Man erhält so eine Serie von Spektren, wobei die Schwärzung der Linien jedes dieser Spektren ein Maß ist für die Intensität der Strahlung des zugehörigen Elements im entsprechenden Zeitintervall.

Optimale Bedingungen liegen dann vor, wenn die Kurven der zu analysierenden Elemente (hier: Co, Cu, Mn, Mo, Zn) mit den Kurven der Bezugselemente (hier: Fe und Cd) parallel laufen.

Für die gleichzeitige Analyse von Elementen mit hohem und solchen mit niedrigem Siedepunkt im Gleichstromdauerbogen von 9 A und 110 Volt Treibspannung erwies sich ein als Anode geschalteter Graphitstift mit einem äußeren Durchmesser von 3 mm und einer Bohrung von 12 mm Tiefe und 2 mm Durchmesser am geeignetsten. In die Bohrung wird der veraschte Chloroformextrakt gestopft, nachdem er im Verhältnis 1 : 3 mit Spektralkohlepulver vermischt worden ist. Als Gegenelektrode dient ein gebrochener Kohlestift von 5 mm Durchmesser. Der Bogen wird mit einer Kurzschlußstromstärke von 8 A durch gegenseitiges Berühren der beiden Elektroden gezündet. Die Stromstärke sinkt nach dem Auseinanderziehen der Elektroden auf etwa 5 A und wird 15 sec auf dieser Höhe gehalten, damit sich im oberen Teil der Trägerelektrode eine Schmelze bilden kann, die ein Verspritzen der Substanz beim nachfolgenden Erhöhen der Stromstärke verhindert. 15—20 sec nach dem Zünden wird die Stromstärke auf 9 A gesteigert und auf dieser Höhe während der ganzen Belichtungszeit gehalten. Ein unter diesen Bedingungen aufgenommenes Fahrspektrogramm ist in Abb. 1 wiedergegeben.

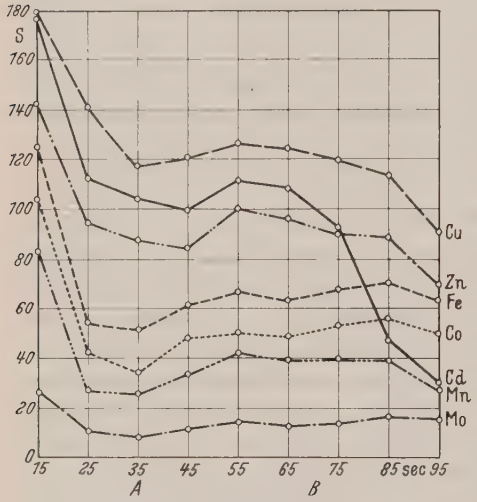


Abb. 1. Fahrspektrogramm

Es zeigt, daß die Kurven der zu analysierenden Elemente nur von der 35. bis zur 65. Sekunde nach dem Zünden des Bogens mit den Kurven der Bezugselemente annähernd parallel laufen. Folglich ist nur diese Phase — hier mit den Buchstaben A und B gekennzeichnet — für die Aufnahme geeignet. Bei den Analysen haben wir daher nur während der Phase A—B die Platte belichtet, die übrige Zeit blieb der Verschluß (Shutter) des Spektrographen geschlossen.

Der Elektrodenabstand wurde während des Brennens konstant auf 10 mm gehalten und das analysierte Licht nur aus der Mitte des Bogens entnommen. Zur Lichtführung diente die Zeisssche Anordnung zur Zwischenabbildung der Lichtquelle[9]. Die Spektren wurden mit dem großen Hilger-Spektrographen E 478 unter Verwendung des Quarzprismas bei

einer Spaltbreite von 0,020 mm aufgenommen. Alle hier behandelten Spurenelemente wurden mit einer einzigen Wellenlängeneinstellung (2480—3520 Å) erfaßt. Die Aufnahmen erfolgten auf Ilford Thin Film Half Tone Spektralplatten, die mit Rodinal (1 : 20 verdünnt) bei 20 °C in 4 min entwickelt wurden. Zur Messung der Linienschwärzung wurde das Schnellphotometer von Zeiss mit 30facher Vergrößerung verwendet.

5. Auswertung

Die Auswertung der Spektren erfolgt nach der von H. Kaiser[3, 4] beschriebenen Auswertungsmethode für leitprobenfreie Verfahren. Hierbei wird das Intensitätsverhältnis von einer Linie des zu analysierenden Elements zu einer Linie des Bezugselements bestimmt und über eine Haupteichkurve die dem Intensitätsverhältnis entsprechende Konzentration des zu analysierenden Elements ermittelt. Die Berechnung geschieht unter Berücksichtigung des Untergrundes mit Hilfe des Rechengerätes „Respektra"[7]. Um die zur Bestimmung der transformierten Schwärzungskurve benötigten Meßpunkte zu erhalten[6], werden alle Spektren unter Verwendung eines rotierenden Sektors aufgenommen.

Die Eichkurven für die Analyse der Spurenelemente Ag, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V und Zn sind auf zwei Wegen festgelegt worden:

a) Mit synthetischen Proben steigenden Gehalts an allen Spurenelementen, wobei der Restgehalt (Blindwert) nach dem Vorschlag von F. Rosendahl[10] berücksichtigt ist.

b) Durch Anwendung dieses spektrochemischen Analysenverfahrens auf echte Proben, deren Gehalt an den einzelnen Spurenelementen durch chemische Analysen ermittelt worden ist.

Die auf diesen verschiedenen Wegen erhaltenen Eichpunkte weichen nur geringfügig voneinander ab.

Die verwendeten Linienpaare und der jeweilige Konzentrationsbereich sind aus der Tab. 1 (S. 348) zu ersehen.

Mit diesem spektrochemischen Verfahren haben wir mehrere hundert Bodenextrakte, etwa 200 Pflanzenproben und zahlreiche Düngemittel und Chemikalien untersucht. Um einen Anhalt für die Reproduzierbarkeit der Analysenwerte geben zu können, ist die Standardabweichung von 140 Doppelbestimmungen von pflanzlichem Material berechnet worden[8]. Sie beträgt bei Ag $\pm$ 7,0%, Co $\pm$ 3,2%, Cu $\pm$ 4,9%, Mn $\pm$ 2,8%, Mo $\pm$ 2,5%, Ni $\pm$ 4,0%, Pb $\pm$ 6,4%, V $\pm$ 3,4%, Zn $\pm$ 4,6%*. Die für Analysen im Gleichstrombogen sehr gute Reproduzierbarkeit erklärt sich aus der vorangeschalteten Abtrennung aller Makroelemente, die bei der Spektralanalyse als „dritte Partner" störend wirken könnten. Der Zusatz der verhältnismäßig großen Menge Eisen (40 mg Fe) als

* Der Berechnung der Standardabweichung von Ag, Ni, Pb und V liegen nur 40 Doppelbestimmungen zugrunde.

Bezugselement macht zwar die durch den Trennungsgang bewirkte relative Anreicherung der Spurenelemente wieder weitgehend rückgängig; er hat aber den Vorteil, daß die im Bogen angeregte Substanz stets zu etwa 95% aus Eisen besteht. Der Anteil der Spurenelemente

Tabelle 1. *Verwendete Linienpaare*

Spurenelement		Bezugselement		Bereich ppm*
Element	Wellenlänge	Element	Wellenlänge	
Ag	3382,891	Fe	3381,337	0,5— 5
Co	3453,505	Fe	3457,086	0,1— 10
Co	3462,803	Fe	3457,086	3 — 70
Cu	3273,962	Fe	3276,468	0,5— 5
Cu	3273,962	Fe	3271,002	5 — 70
Mn	2798,271	Fe	2789,483	1 — 30
Mn	2933,063	Fe	2929,624	10 — 500
Mn	3044,567	Fe	3034,538	50 —1000
Mn	2914,603	Fe	2914,306	300 —7000
Mo	3170,347	Fe	3172,067	1 — 30
Ni	3050,819	Fe	3034,538	1 — 100
Ni	3012,004	Fe	3014,175	10 — 200
Pb	2833,069	Fe	2835,955	10 — 200
V	3183,982	Fe	3172,067	1 — 50
V	3056,334	Fe	3034,538	10 — 200
Zn	3345,020	Cd	3261,056	50 —1000

* bezogen auf 1 g Ausgangssubstanz.

ist dann so gering, daß seine von Probe zu Probe wechselnde Zusammensetzung die Reproduzierbarkeit nicht nachteilig beeinflussen kann.

Da es sich hier um ein Verfahren zur Spurenanalyse handelt, sind die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze der einzelnen Elemente von erheblichem Interesse. Die Nachweisgrenze gibt an, bis zu welcher Konzentration herunter man ein bestimmtes Element gerade noch mit Sicherheit nachweisen kann. Sie ist bei quantitativen Analysen nur von untergeordneter Bedeutung. Wichtig ist aber die Bestimmungsgrenze. Es ist verständlich, daß die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse in der Nähe der Nachweisgrenze sehr schnell schlechter wird. Die Bestimmungsgrenze ist nun jene Konzentration, bis zu der hinab die von den Meßwerten geforderte Reproduzierbarkeit (hier: $\pm$ 5%) noch gewährleistet ist. Beide, sowohl die Nachweis- als auch die Bestimmungsgrenze, sind nicht als starre Grenzlinien aufzufassen sondern als Bereiche. Eine Nachweisgrenze läßt sich stets nur der Größenordnung nach bestimmen, eine Bestimmungsgrenze zwar recht genau, jedoch auch nur als ein wenn auch ziemlich enger Bereich.

Praktisch hängt die Nachweis- und oft auch die Bestimmungsgrenze neben der Schwärzungsintensität des Untergrundes, ihrer Schwankung und der Steilheit der Eichkurve vor allem von der Höhe des Blindwertes

und seiner Standardabweichung ab. Da bei dem hier beschriebenen Analysenverfahren die Höhe des Blindwertes vor allem vom Restgehalt, d. h. den Verunreinigungen der als Bezugslement dienenden Eisen-Stammlösung bedingt wird, waren wir bestrebt, möglichst reine Eisenverbindungen aufzufinden. Die reinsten Eisenpräparate, die wir gefunden haben, sind Eisenschwamm (J. M. 847) der Firma Johnson, Matthey und Co., London, und $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ p.a. der Firma Merck, Darmstadt. Doch auch in diesen beiden Substanzen liegen die Blindwerte (Restgehalte) der hier behandelten Elemente — mit Ausnahme des Kobalts — teilweise erheblich über der theoretisch zu erwartenden Nachweisgrenze. Mit dieser theoretischen ist jene Nachweisgrenze gemeint, die das Verfahren hätte, wenn die Blindwerte aller Spurenelemente gleich Null wären. Sie ist mit Hilfe der von H. Kaiser[5] angegebenen Formeln errechnet.

Die tatsächlichen Nachweisgrenzen $\underline{x}$ lagen entsprechend der Größe der einzelnen Blindwerte höher und wurden berechnet nach der Formel

$$\underline{x} = \bar{x}_B + 3 \cdot \sigma_B,$$

wobei $\bar{x}_B$ der mittlere Blindwert und σ_B die Standardabweichung des Blindwertes bedeuten[8]. Die sich bei Verwendung von 40 mg Eisen (Eisenschwamm, J. M. 847) und 200 μg Cadmium als Bezugselemente ergebenden Konzentrationen der Blindwerte, der Nachweisgrenzen und der Bestimmungsgrenzen sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2. *Grenzen des Verfahrens bei Pflanzenanalysen* (Zahlangaben in Mikrogrammen)*

	Ag	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Theoretische Nachweisgrenze	0,2	0,1	0,02	0,2	0,2	0,4	3,0	0,3	—
Blindwert	0,72	0	3,0	2,1	2,0	2,2	11,7	5,3	0
Tatsächliche Nachweisgrenze	1,15	0,1	4,9	3,4	2,4	2,6	17	6,2	—
Bestimmungsgrenze	(1,2)	0,3	6,0	5,0	2,0	2,2	(14)	5,3	70
Geringster quantitativ bestimmbarer Spurengehalt (nach Abzug des Blindwertes)	(1,3)	0,3	10	7,0	2,1	2,7	(14,5)	5,7	70

* Die angegebenen Spuren sind in rund 60 mg Fe_2O_3 enthalten, die aus den 40 mg Fe (Bezugselement) durch Veraschen des Chloroform-Extraktes entstanden sind. Die eingeklammerten Zahlen gelten für eine Standardabweichung von $\pm$ 10%.

Beim Betrachten der Tabelle fällt auf, daß bei Mo, Ni, Pb und V die Bestimmungsgrenze niedriger liegt als die Nachweisgrenze, während man sonst allgemein eine umgekehrte Reihenfolge gewöhnt ist. Diese Besonderheit erklärt sich daraus, daß die tatsächliche Nachweisgrenze hier in erster Linie vom Blindwert abhängt, während die Bestimmungsgrenze von diesem weniger beeinflußt wird. Wenn die von der Bestimmungsgrenze geforderte Standardabweichung von $\pm$ 5% beim Blindwert schon unterschritten wird, so fällt die Bestimmungsgrenze zwangsläufig mit dem Blindwert zusammen. Die Ursache ist letzten Endes der relativ hohe Blindwert, der durch die großen Gaben an Bezugselementen bedingt wird.

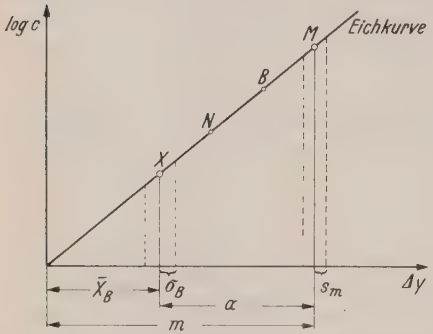


Abb. 2. Graphische Darstellung der Grenzen des Verfahrens

Hinsichtlich des Zinks sei erwähnt, daß der Blindwert photometrisch bestimmt worden ist. Die Angabe der Nachweisgrenze fehlt bei diesem Element, weil die hier verwandte Nachweislinie Zn 3345,020 Å offenbar durch eine Eisenlinie von annähernd gleicher Wellenlänge gestört wird, die allerdings in keiner Wellenlängentabelle verzeichnet ist. Unter dem Einfluß dieser Störlinie war eine Bestimmung mit einer Standardabweichung von $\pm$ 5% erst ab 70 μg Zink möglich.

Es bleibt noch die Frage offen: Wie groß ist der geringste mit einer Standardabweichung von $\pm$ 5% ($\pm$ z%) quantitativ bestimmbare Spurengehalt a?

Es sei:

$\bar{x}_B$ = mittlerer Blindwert; σ_B = Standardabweichung des Blindwertes (angegeben in Prozenten); m = beliebiger Meßwert oberhalb der Bestimmungsgrenze; s_m = Standardabweichung aller Meßwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (angegeben in Prozenten); a = gesuchter geringster Spurengehalt, der noch mit einer Standardabweichung von $\pm$ z% bestimmt werden kann. z = geforderte Standardabweichung der Analysenergebnisse; N = tatsächliche Nachweisgrenze; B = Bestimmungsgrenze.

Zeichnet man eine spektrochemische Eichkurve in ein Koordinatensystem ein, auf dessen Ordinate der Logarithmus der Konzentration (log c), auf dessen Abszisse der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses der Nachweislinie zur Bezugslinie (Δy) aufgetragen ist, und trägt die angeführten Größen ein, so erhält man eine Darstellung, wie sie in Abb. 2 wiedergegeben ist.

Dann gilt: Wenn der Blindwert $\bar{x} = 0$ ist, entspricht a der Bestimmungsgrenze. Ist der Blindwert aber eine endliche Zahl, so ist a

nicht direkt zu ermitteln. Vielmehr mißt man stets die Summe $a + \bar{x}_B = m$. Es ist also $a = m - \bar{x}_B$. Demnach hängt a von zwei Größen ab, von denen jede mit einem Fehler, der Standardabweichung, behaftet ist. Die Standardabweichung des mittleren Blindwertes (σ_B) und die Standardabweichung des Meßwertes (s_m) lassen sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz in einer Größe k zusammenfassen:

$$k = \sqrt{\sigma_B^2 + s_m^2}\,(\%).$$

Wenn nun a eine Standardabweichung von $\pm z\%$ aufweisen soll, muß erstens m über der Bestimmungsgrenze liegen, zweitens muß a so groß sein, daß die Standardabweichung des mittleren Blindwertes und des Meßwertes zusammengenommen (also k) (als Prozent von $\bar{x}_B$) $z\%$ von a ausmachen. Dies ergibt, auf eine Formel gebracht:

$$\frac{k}{100} \cdot \bar{x}_B = \frac{z}{100} \cdot a$$

und nach a aufgelöst:

$$a = \frac{k \cdot \bar{x}_B}{z}.$$

Diese Formel liefert allerdings nur einen Nährungswert für a. Sie stimmt vollkommen, wenn $a = \bar{x}_B$ und wird um so ungenauer, je mehr a von $\bar{x}_B$ verschieden ist.

Sind die bei einer Analyse zu erwartenden Spurengehalte noch geringer als a, so kann man sich dadurch helfen, daß man den Analysengang nicht mit 1 g Ausgangssubstanz, sondern z. B. mit 5 g ausführt. Der absolute Wert von a wird dadurch zwar nicht geändert, doch kann man nun noch Spurengehalte von $^1/_5\,a$ quantitativ bestimmen. Wenn beispielsweise für Kupfer $a = 10\,\mu g$ ist, kann man bei 1 g Ausgangssubstanz noch gerade 10 μg (das sind auf 1 g Ausgangssubstanz bezogen = 10 ppm) quantitativ erfassen. Geht man aber von 5 g Ausgangssubstanz aus, so kann man ohne Schwierigkeiten noch 3 ppm (= 3 μg/1 g) bestimmen, denn der Gesamtgehalt beträgt $5 \cdot 3 = 15\,\mu g$, liegt also über a.

Zusammenfassung

1. Ein spektrochemisches Verfahren zur quantitativen Spurenbestimmung in Böden, Düngemitteln und biologischem Material wird eingehend beschrieben. Um eine möglichst gute Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse zu erreichen, werden die Makroelemente vor der eigentlichen Spektralanalyse durch einen chemischen Trennungsgang abgeschieden.

2. Als Bezugselemente dienen Eisen und Cadmium. In Substanzen, die größere Mengen Eisen enthalten, muß dieses getrennt bestimmt und beim Zusatz des Bezugselements berücksichtigt werden.

3. Die Vorbereitung der Proben, die Eisenbestimmung, der Trennungsgang und die Spektralanalyse werden im einzelnen geschildert bzw. in Analysenvorschriften dargestellt.

4. Aus einer größeren Anzahl von Doppelbestimmungen ist die Standardabweichung (der mittlere Fehler) der Analysenergebnisse berechnet worden. Außerdem werden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der einzelnen Elemente angegeben.

Literatur

[1] Baron, H.: Landwirtsch. Forsch. **7**, 82 (1955); vgl. diese Z. **150**, 45 (1956). — [2] Gleu, K., u. R. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — [3] Hohnerjäger-Sohm, M., u. H. Kaiser: Spectrochim. Acta **2**, 396 (1944). — [4] Kaiser, H.: Spectrochim. Acta **2**, 1 (1944). — [5] Kaiser, H.: Spectrochim. Acta **3**, 40 (1947/49). — [6] Kaiser, H.: Spectrochim. Acta **3**, 159 (1947/49). — [7] Kaiser, H.: Spectrochim. Acta **4**, 351 (1950/52). — [8] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [9] Nordmeyer, M.: Spectrochim. Acta **7**, 128 (1954). — [10] Rosendahl, F.: Dissertation Univ. Bonn. 1955. — [11] Scharrer, K., u. G. K. Judel: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **73**, 107 (1956); vgl. diese Z. **155**, 58 (1957). — [12] Scharrer, K., u. H. Munk: Agrochimica (Pisa) **1**, 44 (1956). — [13] Scheffer, F., u. A. Kloke: Landwirtsch. Forsch. **8**, Sonderheft, 49 (1956). — [14] Stetter, A., u. E. Exler: Naturwissenschaften **42**, 45 (1955). — [15] Thun, R., R. Herrmann u. E. Knickmann: Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik. Methodenbuch Bd. 1: Die Untersuchung von Böden. 3. Aufl., S. 158 ff. Neumann Verlag, Radebeul und Berlin 1955. — [16] Wehrmann, J.: Dissertation Univ. Kiel 1953.

Prof. Dr. K. Scharrer, Gießen, Braugasse 7

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden Apparate und Reagentien

Literatur. W. G. Berl, *Physical Methods in Chemical Analysis.* III. Band, XII, 652 Seiten. Academic Press. Inc., Publishers, New York (Minerva GmbH., Frankfurt a. M.) 1956. Preis $ 15,00.

Der 3. Band der physikalischen Methoden[1] umfaßt folgende Kapitel: *Gaschromatographie* (S. G. Phillips), *Elektrochromatographie* (*Ionenelektrophorese*, *Pherographie*) (Th. Wieland und V. Dose), *Elektroanalytische Methoden in der Spurenanalyse* (D. Cooke), *Hochfrequenzmethoden in der chemischen Analyse* (W. J. Blaedel und D. L. Petitjean), *Feldemissionsmikroskopie* (E. W. Müller), *Theorie und Prinzipien der Probenahme für die chemische Analyse* (A. A. Benedetti-Pichler), *Flammenphotometrie* (K. W. Gardiner), *Mikrowellenspektroskopie* (J. D. Dailey), *Analytische Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz* (H. S. Gutowsky), *Röntgenstrahlen-fluorescenzspektrometrische Analyse* (G. L. Clark), *Analytische Destillation* (W. J. Podbielniak und S. T. Preston), *Neutronenspektroskopie und Neutronenwechselwirkung in der chemischen Analyse* (T. I. Taylor und W. W. Havens, jr.). Es handelt sich also z. T. um schon etwas ältere, allgemein üblich gewordene Analysenverfahren, z. T. aber um ganz neue Methoden, die erst vor wenigen Jahren entwickelt worden sind, die sich in der kurzen Zeit aber doch schon auf gewissen Gebieten als sehr nützlich, mitunter den bekannten Methoden als

[1] Besprechung der ersten zwei Bände vgl. diese Z. **134**, 361 (1951/52).

weit überlegen erwiesen haben. Alle Verfahren werden von Spezialfachleuten beschrieben, die oft selbst an der Entwicklung der Verfahren maßgebend mitgewirkt haben. Das Werk bietet eine einzigartige Gelegenheit, sich über die neuesten Möglichkeiten der chemischen Analyse zu unterrichten.

M. Lederer, *An Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods.* XII, 206 Seiten mit 70 Abbildungen. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1955. Preis 20,— Dfl.

Die Papierelektrophorese dient wie bekannt hauptsächlich als klinische Methode zur Trennung der Proteine im Serum, Urin usw. Hierüber gibt es bereits verschiedene zusammenfassende Darstellungen. M. Lederer versucht nun in dem vorliegenden Werk an Hand zahlreicher Literaturhinweise auf die viel umfassenderen Anwendungsmöglichkeiten des Analysenverfahrens aufmerksam zu machen. So werden behandelt die Trennungen der organischen Säuren, Kohlenhydrate und Hydroxyverbindungen, Stickstoffverbindungen, Alkaloide, Proteine, Nucleinsäuren, Phosphatester, Antibiotica, Triterpenoide, Steroide, Farbstoffe, besonders aber auch die Trennungsverfahren auf anorganischem Gebiet (Kernspaltungsprodukte), die je ein erfolgreiches Arbeitsgebiet des Verfassers bilden. Die anschließenden Kapitel betreffen physikochemische Studien, die Elektrophorese in Säulen und in Gelen, die Messung der Diffusion in porösen Materialien und die elektrokinetische Ultrafiltration. Die theoretischen Grundlagen und die Technik der Papierelektrophore (mit der Abbildung und Beschreibung der wesentlichen Apparaturen) sind in einleitenden Kapiteln ausführlich behandelt. Das kleine, von einem bekannten Forscher geschriebene Werk kann bestens empfohlen werden.

E. Hecker, *Verteilungsverfahren im Laboratorium* (Nr. 67 der Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik"). Mit einem Geleitwort von A. Butenandt. 229 Seiten mit 89 Abbildungen und 74 Tabellen im Text und einem Tabellenheft. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1955. Preis kart. 19,— DM.

Die modernen Verteilungsverfahren haben im Laboratorium rasch Eingang gefunden, da sie wie keine anderen Methode Auftrennungen auch sehr komplizierter Stoffgemische bei einfacher, schonender Arbeitsweise durchzuführen gestatten. In dem vorliegenden kleinen Werk gibt ein Fachmann auf diesem Gebiet eine zusammenfassende, sehr übersichtliche Darstellung der einschlägigen Methodik und ihrer Probleme. Nach der Besprechung der Grundlagen der Verteilungsverfahren (Nernstscher Verteilungssatz, multiplikative Verteilung) folgt die Beschreibung der verschiedenen Arten der Verteilung, unter denen naturgemäß das meist angewendete Verfahren der schubweisen Verteilung (Craig-Verteilung) mit seinen einfachen und vollautomatischen Apparaturen (darunter dem einfachen Apparat von Hecker) besonders eingehend behandelt wird. Bei den Verfahren der gleichförmigen Verteilung, zu denen die Verteilungschromatographie gehört, wird auf die ebenfalls zugehörige Papierchromatographie hingewiesen, die aber mit Rücksicht auf die vorliegende Spezialliteratur nicht näher behandelt wird. Der spezielle Teil ist aufgegliedert in die Methoden zur Verteilung von organischen Substanzen (Aminosäuren, Peptide, Antibiotica usw.) und von anorganischen Substanzen. Zahlreiche Lösungsmittelsysteme werden in diesem Zusammenhang beschrieben. Ein Anhang enthält sehr willkommene Rechenhilfen. Die Literatur ist bis Ende 1953 berücksichtigt.

G. Jander, *Neuere maßanalytische Methoden* (33. Bd. der von G. Jander herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse"). Vierte umgearbeitete und erweiterte Auflage. XX, 455 Seiten mit 53 Abbildungen und 38 Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956. Preis geh. 72,— DM, Ganzleinen 75,— DM.

Die vorliegende 4. Auflage der „Neueren maßanalytischen Methoden" hat gegenüber der 3. Auflage[1] eine sehr weitgehende Umarbeitung und Erweiterung erfahren. Ganz neu sind die sehr willkommenen Abschnitte über die Verwendung von Ionenaustauschern in der Maßanalyse (E. Blasius) und über komplexometrische Titrationsmethoden (G. Schwarzenbach und W. Schneider). Von den aus der früheren Auflage übernommenen Beiträgen sind folgende Abschnitte durch neue Bearbeiter weitgehend umgestaltet und teilweise auch erweitert worden: Farb- und Fluorescenzindicatoren bei der Acidi- und Alkalimetrie (K. Stegemann und F. Kienbaum), Titration schwacher Basen in Eisessiglösung (H. Klaus), maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen Wasser (E. Eberius), Oxydations-Reduktions-Indicatoren (E. Blasius). In den Abschnitt über Jodatometrie, Bromatometrie, Bromometrie und Ersatzverfahren der Jodometrie sind neue Kapitel über Perjodatometrie und Chloraminmethoden eingefügt worden (K. Stegemann und E. Stegemann). Der frühere Abschnitt über flüssige Amalgame als Reduktionsmittel erscheint in stark erweiterter Form unter dem Titel Metalle als Reduktionsmittel (Metallreduktoren) (K. Stegemann), ebenso hat der Abschnitt über Chrom-(II)-salzlösungen als maßanalytische Reduktionsmittel durch Mitberücksichtigung der Titrationen mit Titan(III)-salzlösungen eine starke Erweiterung erfahren (G. Jerschkewitz und G. Rienäcker). Die Abschnitte über Cer(IV)-titrationsmethoden (N. H. Furman), Permanganat-Manganatmethoden (H. Stamm) und über Adsorptionsindicatoren (K. Fajans) haben ihre früheren Bearbeiter und ihre bewährte Art der Darstellung behalten. Aber auch diese Abschnitte sind durch Berücksichtigung neu erschienener Arbeiten auf den jetzigen Stand gebracht worden. Die neue Auflage der „Neueren maßanalytischen Methoden" hat also vielen Chemikern, auch den Besitzern der früheren Auflagen, viel Neues und Wertvolles zu bieten.

G. Jander und K. F. Jahr, *Maßanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren.* (Sammlung Göschen Band 221/221a.) Siebente, ergänzte Auflage. 303 Seiten mit 50 Figuren. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1956. Preis 4,80 DM.

Die sehr beliebte und viel benutzte Maßanalyse von Jander und Jahr[2] hat in der neuen Auflage eine sehr sorgfältige Neubearbeitung sowie eine starke Erweiterung des Textes erfahren. Schon äußerlich kommt dem Werk zugute, daß aus den 2 Bändchen der früheren Auflagen ein einziger, recht stattlicher Band geworden ist. Neu aufgenommen ist in der vorliegenden Auflage ein ausführlicher Abschnitt über die komplexometrischen Titrationsmethoden. Daneben gibt es aber noch manche andere neu berücksichtigte Methoden (Jones-Reduktor, Reduktorbürette, Glaselektrode, neuer Redoxindicator, Ionenaustauscherverfahren usw.), andere Verfahren sind dem heutigen Stande entsprechend neu erklärt (Titration der Borsäure, Aufbau der Jodstärke usw.). Das Literaturverzeichnis ist stark erweitert, im Text ist die neue Nomenklatur der anorganischen Verbindungen durchgängig berücksichtigt. Die vielen Verbesserungen werden dem Werk zweifellos neue Freunde gewinnen.

W. Petzold, *Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren.* Herausgegeben von E. Merck AG., Darmstadt. VIII, 340 Seiten mit 26 Abbildungen im Text. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1955. Preis Ganzleinen 20,80 DM.

Das vorliegende Werk ist aus einer Broschüre der Fa. E. Merck hervorgegangen, die in den Jahren 1935—1942 in 4 Auflagen unter dem Titel „Der Tri-o-Phenan-

[1] Vgl. diese Z. **134**, 362 (1951/52).
[2] Vgl. diese Z. **140**, 40 (1953).

throlin-Eisen(II)-komplex und Cer(IV)-sulfat in der maßanalytischen Praxis" erschienen ist[1]. In der neuen Ausgabe ist das Gesamtgebiet der Cerimetrie und der Ferroinindicatoren an Hand der in den letzten 20 Jahren außerordentlich angewachsenen Literatur zusammenfassend dargestellt. Im speziellen Teil findet man Arbeitsvorschriften zur Bestimmung von 57 verschiedenen Stoffen (Metallen, Anionen, Alkoholen, Säuren, Kohlenhydraten usw.). Auch einige apparative Hilfsmittel (metallische Reduktoren, Handhabung luftempfindlicher Maßlösungen) sind beschrieben. Bemerkenswert ist das Literaturverzeichnis, in dem außer zusammenfassenden Darstellungen, Lehr- und Handbüchern mehr als 530 Originalarbeiten registriert sind. Jeder Hinweis enthält die Namen der Autoren, den Titel der Arbeit, die Originalstelle, und außerdem die Stelle, an der die Arbeit im Chemischen Zentralblatt, in den Chemical Abstracts und in der Zeitschrift für analytische Chemie referiert ist. (In der letzten Hinsicht ist das Verzeichnis allerdings nicht ganz vollständig.) Das Werk wird jedem eine wertvolle Hilfe sein, der einschlägige Untersuchungen durchzuführen hat oder der sich über diesen Abschnitt der Maßanalyse unterrichten will.

G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration* (45. Band der Sammlung „Die chemische Analyse"). Zweite umgearbeitete und erweiterte Auflage. XV, 119 Seiten mit 41 Abbildungen und 7 Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956. Preis geh. 19,— DM, Ganzleinen 21,— DM.

Die komplexometrischen Titrationsverfahren haben in kurzer Zeit eine ungewöhnlich große Bedeutung erlangt, die sich u. a. auch darin äußert, daß in den letzten $1^1/_2$ bis 2 Jahren über 130 neue Arbeiten über diese Verfahren veröffentlicht worden sind. Es ist deshalb nicht zu verwundern, daß die im Jahre 1955 erschienene erste Auflage[2] des Buches von Schwarzenbach in sehr kurzer Zeit vergriffen war. Die dadurch notwendig gewordene 2. Auflage, die nun vorliegt, ist vom Verf. in sehr sorgfältiger Neubearbeitung auf den letzten Stand gebracht worden. Im Text sind an vielen Stellen Änderungen und Ergänzungen angebracht, die größte Erweiterung betrifft die neu vorgeschlagenen Metallindicatoren. Die ausgezeichnete Monographie von Schwarzenbach wird zweifellos zur weiteren Verbreitung der von ihm eingeführten neuen Methoden mit beitragen. A. Kurtenacker

Zinkquecksilberrhodanid als Spurenfänger. A. K. Babko und S. V. Radzikovskaja[3] untersuchten die Eigenschaften von $ZnHg(SCN)_4$ als Spurenfänger für Cu^{2+}, Co^{2+} und einige andere Ionen und bestimmen die Löslichkeiten der Zn-, Cu- und Co-Rhodanomercurate zu 1,4 bzw. 2,7 bzw. $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 18—20° C. Cu^{2+} und Co^{2+} bilden mit Zn^{2+} bei der gemeinsamen Fällung mit Rhodanomercurat typisch gefärbte Niederschläge. Die Fällung der beiden ersten Elemente ist bei 10—30fachem Zn-Überschuß vollständig, wenn man zu der Lösung, die Zn und das Spurenelement enthält, eine Lösung von $(NH_3)_2Hg(SCN)_4$ im Überschuß und am besten in einem Guß zugibt. Die Neigung des Kupfers und Kobalts, bei der Fällung mit Rhodanomercurat übersättigte Lösungen zu bilden, wirkt sich bei der gemeinsamen Fällung nicht aus. Mit dem angegebenen Zn-Überschuß ist die Fällung nach 5—10 min praktisch quantitativ, bleibt jedoch unvollständig, wenn mit zu kleiner Zn-Menge gearbeitet wird. Bei Zn:Co = 2:1 z. B. gingen nach 5 min 32% des Co in die feste Phase, nach 10 min 50%, und dieser Wert änderte sich auch nach einigen Stunden nicht. Unvollständig ist die Fällung auch, wenn zwar mit einer ausreichenden Zn-Menge gearbeitet wird, die Ammoniumquecksilberrhodanidlösung aber tropfenweise und in einer Menge zugegeben wird, die für die Ausfällung des gesamten Zinks nicht

[1] Vgl. diese Z. **118**, 272 (1939/40).

[2] Vgl. diese Z. **147**, 24 (1955).

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 1271—1276 (1956) [Russisch]. Staatl. Univ. Kiew.

ausreicht. — Mittels der gemeinsamen Fällung können z. B. 0,001—1,5% Co neben großen Mengen von Ni und Fe (Fe an Citronensäure gebunden) quantitativ bestimmt werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion liegt für Cu bzw. Co bei der gemeinsamen Fällung mit Zn bei 0,5—0,9 bzw. 0,6—1,6 mg/l. W. Böhm

Bestimmung des Ionen-Typs capillaraktiver Stoffe mit Hilfe von Farbindicatoren. Nach R. Bennewitz[1] zeigen capillaraktive Stoffe in verdünnten Lösungen selektive Absorption gegenüber den beiden tautomeren Formen eines Farbindicators, wodurch eine Verschiebung des Indicator-Gleichgewichts (eine „scheinbare p_H-Verschiebung") eintritt, und zwar verschieben anionaktive Stoffe alle Indicatoren nach sauer, kationaktive nach alkalisch. Der Indicator muß sich in seinem Umschlagsbereich befinden; das Ausmaß der Verschiebung ist für verschiedene Indicatoren verschieden groß. Von den untersuchten Indicatoren ist zum Nachweis anionaktiver Stoffe Thymolblau in 0,005 n Salzsäure der geeignetste Indicator, für kationaktive Stoffe ist Bromphenolblau (in Standardacetatlösung) der empfindlichste und sicherste Indicator, doch ist auch Thymolblau (in 0,1 n Salzsäure) anwendbar. Nichtionogene Polyäthylenoxyd-Derivate lassen sich bei kombinierter Anwendung von Metanilgelb (in 0,1 n Salzsäure) und Bromphenolblau (in Standardacetat) von anion- und kationaktiven Stoffen unterscheiden, vorausgesetzt, daß die beiden letzten nicht gleichzeitig vorhanden sind. Ein weiteres, hier aber nicht näher geprüftes Prinzip zum Nachweis capillaraktiver Stoffe gründet sich auf die Farbänderung, die zahlreiche Indicatoren, besonders Sulfophthaleine bei der Adsorption (wahrscheinlich infolge Ionendeformation) erleiden. Die purpurne Farbe von Bromkresolpurpur in einer Pufferlösung von p_H 7 schlägt z. B. auf Zusatz eines kationaktiven Stoffes in reines Blau um. — *Ausführung.* Von den zu prüfenden Stoffen verwendet man 1%ige wäßrige, neutralisierte Lösungen, oder wäßrige Verdünnungen der alkoholischen Extrakte. 1. *Nachweis anionaktiver Stoffe* (auch in Gegenwart von Polyäthylenoxyd-Derivaten). Man gibt zu 2 ml 0,005 n Salzsäure 1—2 Tr. 0,1%iger Thymolblaulösung (0,1 g Farbstoff + 1,5 ml 0,1 n Natronlauge, mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und versetzt mit 2 ml der zu prüfenden Lösung. Bei positiver Reaktion schlägt die Farbe von Rotgelb nach Violettrot um. 2. *Nachweis kationaktiver Stoffe* (auch in Gegenwart von Polyäthylenoxyd-Derivaten). a) Man verwendet 2 ml Standardacetatlösung, 1—2 Tr. Bromphenolblaulösung (0,1 g Farbstoff + 1,5 ml 0,1 n Natronlauge, mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und 2 ml der zu prüfenden Lösung. Die Farbe schlägt bei positiver Reaktion von Blauviolett nach rein Blau um. — b) Man versetzt 2 ml 0,1 n Salzsäure mit 1—2 Tr. Thymolblaulösung und 2 ml Prüflösung und erhält einen Farbumschlag von Rot nach Gelb. — 3. *Nachweis nichtionogener Stoffe.* a) Die Prüfung geschieht wie bei 2a. Der Farbumschlag erfolgt von Blauviolett nach Grün. — b) Man verfährt wie bei 2b, verwendet aber statt Thymolblaulösung 1—2 Tr. 0,1%iger wäßriger Methanilgelblösung. Die Lösung schlägt von Rot nach Gelb um. Nur wenn *beide* Reaktionen (3a und 3b) positiv ausfallen, sind nichtionogene Stoffe zugegen. — Die angegebenen Verfahren wurden vom Verf. an zahlreichen reinen und gemischten capillaraktiven Stoffen geprüft und erwiesen sich als zuverlässig. A. Kurtenacker

Über die Anwendung von Lophin, einem neuen Chemilumineszenzindicator zur Endpunktsbestimmung bei Säure-Base-Titrationen in getrübten, dunklen oder gefärbten Lösungen berichten L. Erdey und I. Buzás[2]. Lophin (2, 4, 5-Triphenylimidazol) leuchtet in basischem Medium in Gegenwart eines Oxydationsmittels und eines Katalysators und zeigt den Titrationsendpunkt in dem gleichen

[1] Fette u. Seifen **58**, 832—833 (1956). VEB Fettchemie, Karl-Marx-Stadt.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 322—324 (1956). Techn. Univ. Budapest.

p_H-Bereich an wie Phenolphthalein. Da in wäßriger Lösung kurz vor Erreichen des Titrationsendpunktes ein Ausflocken des Indicators beobachtet werden kann, wird zu der Probelösung Äthanol gegeben. — *Arbeitsweise.* Zur Titration von Säuren gibt man zu je 100 ml Endvolumen der Probe mindestens 30 ml säurefreien Alkohol, fügt 5 ml 3%ige H_2O_2-Lösung, 1 ml 5%ige $K_4[Fe(CN_6)]$-Lösung und 1 ml der 0,45%igen alkoholischen oder 1%igen acetonischen Indicatorlösung hinzu und titriert im Dunkeln mit 1 n bzw. 0,1 n Natronlauge, bis die Chemilumineszenz, die zunächst nur an der Eintropfstelle der Lauge zu beobachten ist, sich über die ganze Lösung ausbreitet und mindestens 1 min andauert. Zur Titration von Laugen wird die Probelösung mit einem Säureüberschuß versetzt, der in der beschriebenen Weise zurückgemessen wird. — Da der Indicator gegenüber Kohlendioxyd ähnlich empfindlich ist wie Phenolphthalein, sollte zur Titration schwacher oder verdünnter starker Säuren stets carbonatfreie Lauge verwendet werden[1]. K. Machner

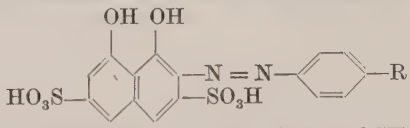
Über die Verwendung des Kupfer-PAN-Komplexes als Indicator bei komplexometrischen Titrationen berichten H. Flaschka und H. Abdine[2] im Anschluß an frühere Veröffentlichungen[3]. Bei der Mikrotitration wird ein Überschuß an Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) zugegeben und mit Kupfersulfat zurücktitriert, wobei sich die sehr beständige farbige Kupfer-PAN-Verbindung bildet. Bei der Makrotitration dagegen, bei der meist ein größerer Überschuß von ÄDTA zugegeben wird, erschwert die stark blau gefärbte Cu-ÄDTA-Verbindung die Erkennung des Umschlags, weshalb hier die direkte Titration zu empfehlen ist. Die Bestimmungen können in saurer oder ammoniakalischer Lösung ausgeführt werden. — *Titration in saurer Lösung.* Zur neutralen Lösung des Metallsalzes gibt man einige Tr. gesättigte Natriumacetatlösung und genügend 50%ige Essigsäure um den geeigneten p_H-Wert einzustellen, ferner 2—3 Tr. der Kupfer-ÄDTA-Lösung (siehe unten) und so viel 0,1%ige alkoholische Lösung von PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol), daß die Lösung violett gefärbt wird. Man erhitzt zum Sieden und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Gelb. — Der p_H-Wert der Lösung soll für *Zink* und *Cadmium* nicht unter 4,5, für *Blei* und *Gallium* zwischen 3 und 3,5 und für *Indium* bei 2,5 liegen. *Quecksilber* wird ebenfalls bei p_H 3—3,5 bestimmt, jedoch dürfen dabei keine Halogenionen anwesend sein. Bei der Titration von *Vanadium* stellt man p_H 3,5 ein und gibt so viel Ascorbinsäure hinzu, daß die Lösung blau wird. F und Mo stören. *Nickel* und *Kobalt* werden bei p_H 3 bestimmt. Bei Ni muß in der Nähe des Endpunktes sehr langsam titriert werden. Die Konzentration an Co soll < 10 mg/100 ml sein. Um Oxydation zu vermeiden, kann etwas Ascorbinsäure zugegeben werden. — *Titration in ammoniakalischer Lösung.* Die neutrale Lösung versetzt man mit Pufferlösung (13,5 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml; p_H 10), einigen Tr. Kupfer-ÄDTA-Lösung und PAN-Indicator, erhitzt auf 50° C und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung. — Das Verfahren ist für alle Metalle geeignet, die sich in saurer Lösung titrieren lassen und die in der ammoniakalischen Lösung nicht ausfallen. Bei *Mangan* gibt man Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zu. Mn und *Calcium* kann man auch neben Fe und Al titrieren, da diese Elemente durch Tartrat maskiert werden. Ba und Sr sind nicht bestimmbar. — *Zur Darstellung der Kupfer-ÄDTA-Lösung* bestimmt man den Titer einer 0,1 m $CuSO_4$-Lösung mit einer 0,1000 m ÄDTA-Lösung und mischt äquivalente Mengen davon miteinander. G. Denk

[1] Frühere Untersuchungen von L. Erdey u. Mitarb. über Lumineszenzindicatoren vgl. diese Z. **142**, 284 (1954); **149**, 131—133 (1956).

[2] Chemist-Analyst **45**, 58—61 (1956). Nation. Res. Council, Dokki-Kairo (Ägypt.).

[3] Flaschka, H., u. H. Abdine: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 770; Chemist-Analyst **45**, 2 (1956); vgl. diese Z. **153**, 120 (1956); **155**, 115 (1957).

Analytische Bedeutung von Azochromotropfarbstoffen. L. Sommer und M. Hliničková[1] haben Untersuchungen über die Farbstoffe der Zusammensetzung



mit R: —H, —SO_3H, —COOH, —NO_2, —OH, —OCH_3, —OC_2H_5, —CH_3, —$AsO(OH)_2$, —NH_2 durchgeführt. Die Farbstoffe geben in stark saurem Milieu mit *Borsäure* charakteristische Farbreaktionen. In schwach alkalischer Lösung (p_H 8—9) tritt auch mit *Calcium-* und *Magnesiumsalzen* Farbänderung von Rot nach Rotviolett ein (Mg^{2+} reagiert schon in schwach saurer, acetatgepufferter Lösung). Der Borsäurenachweis gelingt am besten in konz. schwefelsaurer Lösung mit *p-Carboxy-* oder mit *p-Arsonobenzolazochromotropsäure*. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt $p_D = 5{,}3$. Im Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung (siehe unten) kann Borsäure mit dem letzten Reagens noch empfindlicher erkannt werden (p_D 6,2). Ähnliche Reaktionen wie Borsäure geben Ge^{4+}, NbO_3^-. Störend wirken Ti^{4+}, Ce^{4+}, TaO_3^-, größere Mengen farbiger Ionen, außerdem eine Reihe von Anionen F^-, J^-, Br^-, $S_2O_3^{2-}$, NO_3^-, NO_2^-, Hexacyanoferrat-Ionen). — Zum *Calciumnachweis* eignet sich am besten *p-Sulfobenzolazochromotropsäure* bei p_H 8,5—9 (p_D 5,9), der *Magnesiumnachweis* kann am besten mit *p-Nitrobenzolazochromotropsäure* geführt werden (p_D 6,2). Die Verff. berichten auch über ausgedehnte Untersuchungen der Absorptionsspektren der verschiedenen substituierten Azochromotropsäuren in konz. und verd. Schwefelsäure, in wäßriger und alkoholischer Lösung, in An- und Abwesenheit von Borsäure. Aus den Versuchen werden Schlüsse in bezug auf die Konstitutionsänderungen der Farbstoffe unter den verschiedenen Einflüssen gezogen. — *Nachweis der Borsäure.* Man verdampft 1 Tr. der zu prüfenden Lösung mit 1 Tr. konz. Ammoniaklösung, gibt zum Rückstand 1 Tr. 20%iger Salzsäure und 1 Tr. der gesättigten alkoholischen Farbstofflösung und verdampft nochmals zur Trockne. Der Rückstand ist in Abwesenheit von Borsäure rot oder schwach violett, in Anwesenheit von Borsäure (je nach Art des Reagenses) blau, blauviolett oder auch grün gefärbt. Die Farben verschwinden an feuchter Luft. — Zur Durchführung der Reaktionen in konz. Schwefelsäure gibt man zu 1 Tr. der Probelösung einige Tr. der alkoholischen Reagenslösung und 2—3 ml konz. Schwefelsäure. Die Lösungen sind in Abwesenheit von Borsäure violett bis rotviolett, in Anwesenheit von Borsäure blau, blaugrün, blauviolett oder blaugrau gefärbt.

A. Kurtenacker

Azometrie anorganischer Salze. Nach K. Takiura, Y. Takino und Ch. Tange[2] können kleine Mengen verschiedener Metalle (Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Th, Ti, U, Zn) genau bestimmt werden, indem man sie als Oxinate fällt, die Niederschläge mit gemessener überschüssiger Bromat-Bromidlösung umsetzt, das unverbrauchte Brom mit Kaliumjodid zu Jod umsetzt, dieses auf Hydrazin einwirken läßt und den entwickelten Stickstoff mißt. Der bestimmbare Bereich ist 10 bis 200 μg/ml, der Fehler liegt innerhalb $\pm$ 1%. Cr^{3+}wird mit Hydroxylamin zu Cr^{II} reduziert, das ein Oxinat von der definierten Zusammensetzung $Cr(C_9H_6ON)_2$ bildet.

Y. Takino[3] verwendet das Verfahren zur Mikrobestimmung von Metallionen binärer Systeme (Zn^{2+} + Mg^{2+}, Cd^{2+} + Al^{3+}). Dies ist möglich, weil die günstigsten

[1] Chem. Listy **50**, 1580—1587 (1956) [Tschechisch]. Univ. Brünn (ČSR).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 724—726 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Osaka (Japan).

[3] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 871—874 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.f. ref.)

p_H-Bedingungen zur Fällung des Metall-Oxin-Komplexes bei jedem Ion anders liegen. Zur Bestimmung von Zn^{2+} bei Gegenwart von Hg^{2+}, Cd^{2+} bei Gegenwart von Cu^{2+} und Al^{3+} bei Gegenwart von Fe^{3+} dient ein Zusatz von KCN vor der Fällung zum Maskieren von Hg, Cu bzw. Fe. Bei der Mg^{2+}-Bestimmung in Gegenwart von Ca^{2+} wird dieses durch NH_4-Oxalat maskiert. Die Bestimmungen können bei Konzentrationen zwischen 10 und 200 μg/ml durchgeführt werden. Bei der Bestimmung von Cd^{2+}, Zn^{2+} und Ni^{2+} werden Cd + Zn durch den Kationenaustauscher Amberlite IR-120 bzw. Ni + Zn durch den Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 abgetrennt, wonach die Oxin-Bromat-Azotometrie Anwendung findet. Die Bestimmungsgrenze liegt zwischen 50 und 150 μg/ml. HILDEGARD PLUSKAL

Einfluß von Puffersalzen auf die Empfindlichkeit einiger Metallreaktionen. F. HOLMES, K. G. REED und W. R. C. CRIMMIN[1] untersuchten das *Verhalten einiger Metallanthranilate in acetat- bzw. tartratgepufferten Lösungen* verschiedener Pufferkonzentrationen mit den p_H-Werten 5,20, 7,00 und 8,4. Es wurden jeweils die Empfindlichkeitsexponenten $p_L = -\log$ (Grenzkonzentration in Gramm-mol/Liter des Metallions, das unter den Versuchsbedingungen einen Niederschlag bildet) bestimmt. Außer bei Cu^{2+} und Ag^+, die besonders stabile Chelate bilden, ist die Empfindlichkeit in ungepufferten Lösungen größer und sinkt mit steigender Salzkonzentration des Puffers. Es muß demnach eine Löslichkeit des Niederschlags in dieser Salzlösung angenommen werden. Die p_H-Werte, bei denen die Fällung beginnt, betragen in salpetersauren Lösungen, bzw. salzsauren Lösungen für Cu^{2+} 1,5 bzw. 1,5, für Co^{2+} 2,6 bzw. 2,8, für Zn^{2+} 3,1 bzw. 3,2, für Pb^{2+} 3,4 bzw. 3,5, für Cd^{2+} 3,5 bzw. 3,1, für Mn^{2+} 3,8 bzw. 3,8 und für Ni^{2+} in salpetersaurer Lösung 2,0.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen zwischen Metallionen und einigen von Pyridin oder Chinolin abgeleiteten Carbonsäuren wurde von F. HOLMES und W. R. C. CRIMMIN[2] im Hinblick auf die Anwesenheit von Pufferlösungen untersucht. Als Metallionen dienten Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} und Zn^{2+}, als Carbonsäuren Chinolin-8-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Picolinsäure, 6-Methylpicolinsäure und Isochinolin-1-carbonsäure. Fällungen wurden nur mit den Chinolinderivaten erzielt. Die mehrfach beobachtete, gesteigerte Löslichkeit in Acetatpufferlösungen konnte nur bei der Komplexverbindung zwischen Cu^{II}-Ionen und Chinolin-8-carbonsäure festgestellt werden. Mit dieser Säure bilden die anderen Kationen keine Niederschläge. HILDEGARD PLUSKAL

Anwendungen von Jodmonochlorid in der Maßanalyse. Im Anschluß an frühere Arbeiten[3] berichten J. ČÍHALÍK und K. TEREBOVÁ[4, 5] über weitere Anwendungen von 0,1 n JCl-Lösung als oxydimetrischer Maßlösung. *Cyanid*[4] reagiert mit JCl in neutraler oder schwach alkalischer Lösung glatt unter Bildung von JCN ($CN^- + J^+ \rightleftharpoons JCN$). Man titriert am besten in einer mit $NaHCO_3$ gesättigten Lösung und erhält bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung (die Potentiale stellen sich rasch ein) für 6,5—65 mg CN in 100 ml Lösung höchstens $\pm$ 0,4% Fehler. CN-Konzentrationen von $4 \cdot 10^{-4}$ m geben noch zuverlässige Werte. Cl^- und Br^- stören selbst in 250—300fachem Überschuß nicht, J^- macht aber schon in 10fachem Überschuß Schwierigkeiten. Man kann auch visuell mit Stärke als Indicator bis zur bleibenden Blaufärbung titrieren. Die Resultate sind in diesem Falle

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 312—316 (1956). Univ. Coll., Bangor, Carnarvonshire (Großbrit.).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 506—507 (1956).

[3] ČÍHALÍK, J., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **150**, 283 –285 (1956); **153**, 311 (1956).

[4] Chem. Listy **50**, 1761—1767 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR).

[5] ČÍHALÍK, J., u. K. TEREBOVÁ: Chem. Listy **50**, 1768—1774 (1956) [Tschechisch]

um etwa 0,01—0,02 ml 0,1 m JCl-Lösung zu hoch, weil diese Menge Maßlösung zur Erzeugung der Blaufärbung benötigt wird. — *Rhodanid*[1] kann in saurer oder schwach alkalischer Lösung titriert werden und verbraucht je Mol SCN^- in saurer Lösung 7 Mole, in alkalischer Lösung 4 Mole JCl ($SCN^- + 7\ J^+ + 4\ H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + JCN + 3\ J_2 + 8\ H^+$; $SCN^- + 4\ J^+ + 4\ OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + JCN + 3\ J^- + 4\ H^+$). In saurer Lösung titriert man am besten in Lösungen, die 0,5—1% freies HCl enthalten (höhere HCl-Konzentrationen wirken verzögernd oder verhindern die SCN-Oxydation ganz). Zur Bestimmung im alkalischen Bereich sättigt man die Lösung mit $NaHCO_3$. Die Bestimmungsfehler betragen etwa ± 0,5% im sauren, ± 0,34% im alkalischen Bereich. $1 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen können noch titriert werden. Der Luftsauerstoff stört nicht. Visuelle Titration ist nicht anwendbar. Chlorionen stören auch in großer Konzentration nicht, dagegen wirken Br^-- und J^--Ionen schädlich. CN^- wird in alkalischer Lösung mittitriert. — *Hydrazin*[2] kann in schwachsaurer Lösung (Lösung des Hydrochlorids oder Sulfats ohne fremden Säurezusatz) oder in schwachalkalischer Lösung (Zusatz von Natriumacetat) sehr scharf potentiometrisch, in der alkalischen Lösung auch visuell mit Stärke als Indicator titriert werden. Die Analysenfehler sind nicht größer als etwa ± 0,25 bis ± 0,35%. 1 ml 0,1 m JCl-Lösung entspricht bei der Titration in saurer Lösung 3,253 mg $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, in alkalischer Lösung 6,506 mg $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. — *Jodmonochloridlösung*[2] kann auch umgekehrt mit $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$-Maßlösung sehr scharf potentiometrisch oder auch visuell (bis zum Auftreten der Stärkeblaufärbung, Reduktion von positiv einwertigem zu freiem Jod) titriert werden. Man verdünnt 10 ml 0,05 m JCl-Lösung mit Wasser auf 100 ml, macht bis zu 3 n salzsauer und titriert. — *Phenylhydrazin*[2] kann in saurer Lösung (Lösung des Hydrochlorides in Wasser) oder in schwach alkalischer Lösung (Zusatz von Natriumacetat) titriert werden. 1 ml 0,1 m JCl-Lösung entspricht in saurer Lösung 4,820 mg, in alkalischer Lösung 14,461 mg $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$. — *Hydroxylamin*[2] gibt bei der direkten Titration mit JCl-Lösung unbrauchbare Resultate, es läßt sich aber bestimmen, indem man einen Überschuß an JCl-Lösung zur wäßrigen Lösung des Hydroxylaminsalzes zufügt und den unverbrauchten JCl-Rest mit Hydrazinsalz zurücktitriert. 1 ml 0,1 m JCl-Lösung entspricht 1,7374 mg $NH_2OH \cdot HCl$. A. Kurtenacker

Ein verbessertes Verfahren zur Herstellung der „Linear"-Fraktion von Kartoffelstärke[3], die sich zu quantitativen colorimetrischen Bestimmungen in der Jodometrie eignet, beschreiben J. L. Lambert und S. C. Rhoads[4]. Man gießt eine dünne wäßrige Suspension von 50 g Kartoffelstärke in eine 57—60°C warme Lösung von 2,5 g NaCl in 2,5 l Wasser und beläßt 2 Std unter Rühren auf der angegebenen Temperatur. Nach dem folgenden 6—7stündigen Stehen bei Raumtemperatur gießt man die über dem Stärkeniederschlag stehende Lösung sorgfältig ab, verrührt darin 3 Eßlöffel gewaschene Kieselgur und filtriert. Das Filtrat wird nach Zugabe von 2,5 g NaCl auf 2,5 l verdünnt, auf 75—80°C zu einer klaren Flüssigkeit erwärmt, die man mit einer etwa 2 cm-Schicht von n-Amylalkohol übergießt und durch Hin- und Herschütten von einem Gefäß in das andere mit dem Alkohol sättigt. Beim Abkühlen über Nacht scheidet sich der Amylalkohol-Stärkekomplex ab. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag durch Verdünnen auf 2,5 l unter Zugabe von 2,5 g NaCl und Erwärmen auf 75° bis 80°C gelöst und anschließend nochmal wie vor mit n-Amylalkohol gefällt. Lösen und Fällen werden noch ein drittes Mal wiederholt. Nach dem Abgießen der über-

[1] Vgl. Fußnote [4] S. 359.
[2] Vgl. Fußnote [5] S. 359.
[3] Lambert, J. L.: Analyt. Chemistry **25**, 984 (1953); vgl. diese Z. **147**, 56 (1955).
[4] Analyt. Chemistry **28**, 1629—1630 (1956). State College, Manhattan, Kan.

stehenden Lösung fügt man das doppelte Volumen Methanol zu der verbliebenen trüben Flüssigkeit, saugt ab, verrührt den Rückstand 3 Std lang mit 250 ml n-Amylalkohol, gießt ab, gibt weitere 400 ml n-Amylalkohol zum Rückstand, rührt noch 6 Std, filtriert unter Saugen in einen BÜCHNER-Trichter und läßt die Stärke schließlich an der Luft oder im evakuierten Exsiccator bis zum Verschwinden des Amylalkoholgeruches trocknen. Das erhaltene Produkt ist in kochendem Wasser vollkommen löslich. Es wird in einer dicht verschlossenen Flasche aufbewahrt. A. KURTENACKER

Titration von Oxinaten in Eisessiglösung. Die Titration wird von CH. H. HILL, H. TAI, A. L. UNDERWOOD und R. A. DAY jr[1]. durchgeführt, um die Schwierigkeiten der gravimetrischen Bestimmung gefällter Oxinate — hier des Cu-Oxinats — zu vermeiden. Der Niederschlag wird in Eisessig gelöst, Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Oxin potentiometrisch mit Perchlorsäure titriert. Die CuS-Fällung ist zur Erlangung eines steilen Potentialsprunges erforderlich. Für 200—900 mg Cu-Oxinat beträgt der Fehler der angegebenen Analysen meist $< 0{,}5\%$. — *Arbeitsvorschrift.* Man fällt Cu-Oxinat in der üblichen Weise, filtriert und löst in Eisessig. Für je 100 mg des Niederschlags sind 50 ml Eisessig erforderlich. Man fällt CuS durch etwa 3 min langes Einleiten von H_2S. Die bei vollständiger Fällung gelb gefärbte Lösung wird dann, um Spuren Wasser zu binden, mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt und ohne vorhergehende Filtration mit einer 0,1 n Lösung von Perchlorsäure in Eisessig potentiometrisch titriert.
HILDEGARD PLUSKAL

Über die potentiometrische p_H-Messung in stark alkalischen Lösungen mit einer Hochalkali-Glaselektrode berichtet G. GLEICHE[2] in Fortführung seiner früheren Versuche über die Anwendung der Glaselektroden[3]. Die neuen Untersuchungen beziehen sich auf die Elektrode HA Nr. 9009 ga von Schott & Gen., Mainz. Die Elektrode hat einen Widerstand von 100—200 Megohm (bei 20° C) und ist bei Temperaturen von 0—50° C im Bereich von p_H 0—14 (bei Einzelmessungen) bzw. 5—14 (bei Dauereinsatz) anwendbar. Die Arbeit mit der hochohmigen Elektrode ist ohne weiteres nur mit höchstempfindlichen Kompensationsgeräten möglich. Wenn man aber Elektroden an der unteren Widerstandsgrenze (unter 150 M Ω) benutzt, kann man auch mit weniger empfindlichen Anzeigegeräten auskommen. Vom p_H-Wert 12,5 ab sind nach Angaben der Herstellerfirma auch bei der Hochalkali-Glaselektrode Alkalikorrekturen vorzunehmen. Da das Glas der neuen Elektrode chemisch besonders widerstandsfähig ist, zeigt die Nullpunktlage eine gute Konstanz (sie verändert sich im Zeitraum von 10 Monaten um weniger als + 0,10 p_H-Einheiten). Auch die Steigung der Elektrodenfunktionen, auf die das Gerät beim Eichen mit dem Empfindlichkeitsregler einreguliert wird, bleibt lange Zeit fast konstant und verflacht erst, wenn die Elektrode unbrauchbar wird. Man kann sich also in vielen Fällen mit einer Überprüfung der Eichgenauigkeit vor Beginn der Messungen begnügen. Ein besonderer Vorzug der Hochalkali-Glaselektrode liegt in der sehr geringen Alkaliabgabe an das Meßobjekt. Zahlreiche durchgeführte Messungen an Puffergemischen, alkalischen Desinfektionsmitteln usw. zeigen die gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Meßwerte.
K. MACHNER

Über die Abkühlungszeit von Porzellantiegeln in Exsiccatoren hat J. AGTERDENBOS[4] eingehende Untersuchungen angestellt. Er stellt fest, daß beim raschen

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1688—1689 (1956). Emory Univ., Ga. (USA).
[2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1956**, 1073—1075. Kr.haus-Apoth. Hamburg-Harburg.
[3] GLEICHE, G.: Dtsch. Apotheker-Ztg. **1954**, 231, 256; vgl. diese Z. **146**, 72 (1955).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 429—434 (1956). Univ. Amsterdam.

Wägen von Porzellantiegeln auf automatischen Waagen jeder Grad Temperaturunterschied zwischen Tiegel und Waage einen Fehler von ungefähr 0,16 mg verursachen kann. Die in verschiedenen Lehrbüchern empfohlene Abkühlungszeit von geglühten Tiegeln (25—45 min) kann zu Temperaturunterschieden von 10°C oder mehr und zu Fehlern von 2 bis 3 mg führen. Die Änderung des Temperaturunterschiedes ist eine logarithmische Funktion der Zeit, woraus sich der Einfluß des Wärmeleitungskoeffizienten des Exsiccators ableiten läßt (die erforderliche Abkühlungszeit ist umgekehrt proportional dem Wärmeleitungskoeffizienten des Exsiccators). Um die erforderliche Abkühlungszeit zu verkürzen, wird empfohlen, den geglühten Tiegel vor Einbringen in den Exsiccator erst einige Zeit an der Luft abkühlen zu lassen, nur wenige Tiegel in den Exsiccator einzubringen und die Tiegel vor der Wägung noch einige Zeit im Wägekasten stehen zu lassen. K. Machner

Ein automatisch arbeitendes Titriergerät für spektrophotometrische Titrationen beschreiben H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts[1]. Mit Hilfe dieses Gerätes kann der Endpunkt von acidimetrischen oder von Redox-Titrationen mit einer Genauigkeit von 0,1% auch bei schnell zufließender Maßlösung (5 ml/min) automatisch erkannt werden. Das Titrationsgefäß wird von monochromatischem Licht durchstrahlt, dessen Wellenlänge der jeweiligen Titration entsprechend eingestellt werden kann. Das aus dem Titrationsgefäß austretende Licht wird von einer Photozelle aufgenommen, die ihre elektrische Spannung einem R. C.-Verstärker mitteilt. Mit Hilfe einer im Original genau beschriebenen elektronischen Schaltung wird einem Relais beim Durchschreiten des Äquivalenzpunktes ein Spannungsstoß zugeführt, der durch Betätigung des Relais den Zufluß der Maßlösung sperrt. Die Verff. teilen ihre Erfahrungen bei folgenden Titrationen mit diesem Gerät mit: NaOH—CH_3COOH, Fe^{II}-Permanganat, Fe^{II}-Dichromat, Ti^{III}-Permanganat.

K. Brodersen

Eine Küvette mit geringer Schichtdicke für colorimetrische Routinemessungen. D. C. Udy[2] beschreibt die Herstellung einer Küvette mit geringer Schichtdicke (etwa 0,018 cm), mit welcher die Extinktionen unverdünnter Lösungen gemessen werden können, so daß bei Routinearbeiten der Zeit- und Materialaufwand für Verdünnungen entfällt. Zwei planparallele Glasplatten (etwa 2 × 22 × 60 mm) werden an ihren Längskanten auf einen Winkel von 45° abgeschliffen und mit einem dünnen Glasfaden miteinander verschmolzen, wobei der Abstand der beiden Platten, d. h. die gewünschte Schichtdicke durch zwischengelegte Kupferdrähte entsprechender Stärke eingestellt wird. Die Drähte werden nach dem Verschmelzen der Platten mit Salpetersäure weggelöst. An der einen Schmalseite (Abb. 1) wird eine U-förmig gebogene Capillare zum Ansaugen der Analysenlösung, an der anderen Seite ein kurzes Capillarstück mit Normalschliff angeschmolzen, welches die Verbindung mit einer Saugeinrichtung herstellt. Abweichungen von der Parallelität der Platten sind unbedeutend, sofern man den Küvettenhalter mit einer Einrichtung versieht, mit

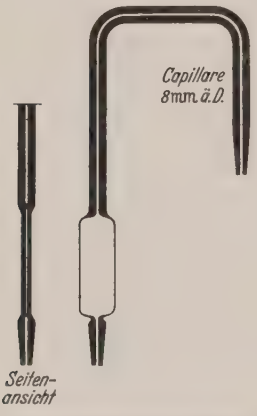


Abb. 1. Küvette mit geringer Schichtdicke nach UDY

[1] Analyt. Chemistry 28, 1408—1412 (1956). Univ. Urbana Ill. (USA).

[2] Analyt. Chemistry 28, 1360 (1956). Western Wheat Quality Laboratory, U.S. Dpm. of Agriculture, Pullman, Wash. (USA).

deren Hilfe die Küvette stets in reproduzierbarer Lage eingesetzt werden kann. Beim Füllen der Küvetten bleiben mitunter Luftblasen hartnäckig in der Küvette hängen. Man vermeidet dies, wenn man die Wände der Küvette vor dem Einfüllen der Analysenlösung mit einer 0,5%igen Lösung von n-Caprylalkohol in Aceton benetzt. H. Specker

Raman-Spektrometer. Von S. M. Davis, H. C. Lawrence, G. L. Royer und R. F. Stamm[1] wird über Aufbau und Leistungsfähigkeit eines Raman-Spektrometers berichtet, das aus handelsüblichen, nur unwesentlich für die spezielle Anwendung hergerichteten Einzelteilen zusammengestellt ist. Das Gerät liefert Raman-Spektren guter Auflösung innerhalb 30 min, die Reproduzierbarkeit wird mit $\pm$ 2% angegeben. H. Specker

Vorrichtungen zur Vermeidung von Siedeverzügen beschreibt T. Iida[2]. Die Herstellung eines porösen Glasstabes von 1 mm Durchmesser gelingt, wenn man ein Glasrohr in der Flamme mehrmals S-förmig biegt und dabei dafür sorgt, daß möglichst viel Luftblasen eingeschlossen werden. Man zieht den mit Luftblasen durchsetzten Glasklumpen plötzlich auf eine Länge von 30—50 cm und einen Durchmesser von 1 mm aus, fertigt durch weiteres Ausziehen in einer Mikroflamme Stücke von 2 cm Länge und 1 mm Durchmesser mit einem beidseitig angeschmolzenen Glasfaden von 10 cm Länge an und zerschneidet in der verdickten Mitte. Man bringt die Siedestäbchen mit dem verdickten Teil nach unten in die Flüssigkeit, die zum Sieden erhitzt werden soll. Eine Möglichkeit zur Herstellung von wirksamen Siedecapillaren besteht darin, daß man 3 Schmelzpunktröhrchen in ein Glasrohr einschiebt uud zunächst in großer Flamme, dann in einer Mikroflamme auszieht. Derartige Siedecapillaren mit engen Poren sind sehr wirksam. Man kann sie auch in den Boden eines Destillationskolben einschmelzen, wenn man sie vorher in eine Aluminiumsulfatlösung taucht, trocknet und erhitzt bis alle Poren mit einer Aluminiumoxydschicht verschlossen sind. Nach dem Einschmelzen läßt sich das Al_2O_3 entfernen. — Die Originalarbeit enthält eine Reihe von Abbildungen der vorgeschlagenen Vorrichtungen. K. Brodersen

Ein automatisches Titriergerät für Wasserbestimmungen nach Karl Fischer beschreiben J. F. Brown und W. F. Volume[3]. Die Verff. haben die Spannungsänderung an den beiden Elektroden während des Durchschreitens des Äquivalenzpunktes studiert, und regulieren die Reagenszugabe entsprechend dieser Spannungsänderung mit einem Relais. Da die Umsetzung des Fischer-Reagenses mit dem Wasser der Untersuchungssubstanz besonders beim Äquivalenzpunkt nicht augenblicklich verläuft, haben die Verff. dem Apparat eine Zusatzeinrichtung zugefügt, die den wahren Äquivalenzpunkt zu erfassen gestattet. Man erreicht mit dem automatischen Apparat eine bessere Reproduzierbarkeit und größere Genauigkeit als bei nicht automatischen Titriervorrichtungen. K. Brodersen

Ein Heizschrank, in welchem 250—400 mg einer Probe im Luftstrom oder im Strom eines inerten Gases innerhalb 3—4 min vollständig getrocknet werden können, wird von A. Jamet[4] beschrieben. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem parallelepipedischen, 50 cm langen Wasserbad aus Kupfer, das von dem eigentlichen, ebenfalls parallelepipedischen Trockenrohr durchzogen wird. Dieses ist beiderseits mit Metalldeckeln luftdicht verschlossen und hat eine Gaszu- und

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1075—1079 (1956). Cyanamid Co., Stamford, Conn.
[2] Analyt. Chemistry **28**, 1213—1214 (1956). Univ. Toyama (Japan).
[3] Analyst **81**, 308—315 (1956). Imp. Chem. Inds. Ltd., Billingham, Co. Durham.
[4] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **38**, 965—969 (1956). École de Tannerie, Lyon.

Gasableitung, durch die trockene Luft mit der Wasserstrahlpumpe durchgesaugt oder getrocknetes inertes Gas (Stickstoff) durchgedrückt werden kann. Vor Eintritt in das Trockenrohr wird das Gas durch einen Trockenturm geleitet und dann durch eine in dem Wasserbad liegende Kupferschlange, in der es vorgewärmt wird. In das Gasableitungsrohr ist ein Glasrohr eingesetzt, in das man einen schwach angefeuchteten, mit Kobaltsalz imprägnierten Papierstreifen einlegt. Er zeigt durch den Farbübergang Rosa-Blau das Ende der Trocknung an, das im allgemeinen in 3—4 min erreicht ist. Das rasche Trocknungsverfahren bewährt sich besonders bei der *Untersuchung von Gerbstoffen, Gerbstoffextrakten und Leder*, wobei besser reproduzierbare Werte erhalten werden als bei den üblichen mehrstündigen Trocknungsprozessen, die oft schon zur teilweisen Zersetzung der empfindlichen Stoffe und daher zu einer irreversiblen Trocknung führen. A. KURTENACKER

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Über eine mikrochemische Bestimmung der Weinsäure im Wein, die jodometrisch durchgeführt wird und nicht länger als 4 Std dauert, berichten G. GORBACH und W. VAUPOTITSCH[1]. 2 ml Wein (nachgeeichte Pipette) werden in einem Schliff-Spitzbecher mit 0,3 g KCl, 40 μl Eisessig, 10 μl 20%iger Kaliumacetatlösung und 0,4 ml 96%igem Alkohol versetzt. Nach dem Rühren und Reiben an der Gefäßwand (Mikro-Rührstäbchen) stellt man den Spitzbecher 2—3 Std in den Eisschrank. Der Niederschlag wird auf der Mikro-Handzentrifuge abzentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit mit einem Porzellan-Filterstäbchen abgesaugt und der Niederschlag 3mal mit je 0,2 ml Waschflüssigkeit (15 g KCl + 20 ml Äthanol + 100 ml Wasser) nachgewaschen. Man löst dann den abgeschiedenen Weinstein in 2—3 ml heißem Wasser, gegebenenfalls unter Erwärmen am Heizblock und fügt der Lösung 0,1 ml einer 20%igen $CaCl_2$-Lösung zu. Nach dem Erkalten gibt man eine Spatelspitze Jodid-Jodat-Gemisch (2,14 g KJO_3 + 8,30 g KJ) zu, schüttelt um und läßt 20 min im Dunkeln stehen. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Stärke als Indicator) titriert. — *Berechnung:* $^0/_{00}$ Weinsäure (g/l) $= \frac{a.P.F.ÄG.}{2}\ 1000 +$ K. Es bedeuten: a den Thiosulfat-Verbrauch, P den Korrekturfaktor der Pipette, F den Faktor der Thiosulfatlösung, ÄG das Äquivalentgewicht von Weinstein gegen Thiosulfat, berechnet auf Weinsäure, K den Korrekturwert für die Weinsäure. Beträgt der wahre Weinsäuregehalt 1; 2; 3; 4; 5 g/l, so sind nicht erfaßbar 0,18; 0,20; 0,25; 0,41; 0,65 g/l. Dementsprechende Korrekturen K sind anzubringen (Diagramm im Original). J. KOCH

Zur Schnellbestimmung des Eidottergehaltes von Emulsionslikören empfiehlt J. KOTTÁSZ[2] die Bestimmung des Fettgehaltes und der Refraktion. Die „Eidotterzahl" errechnet sich aus dem Gesamtfettgehalt in Grammen durch Division durch 5. (Die Werte sind jedoch nur dann annähernd genau, wenn der Emulsionslikör außer vom Ei stammendem Fett kein anderes Fett enthält.) Sofern der Likör unter Verwendung von Milch bereitet wurde, rechnet man nach folgender Formel: Eidotterzahl von 1 l Likör = (R—44) · F/80 (R = Refraktionswert des Fettes gemessen im Butterrefraktometer von Zeiss; F = Fettgehalt des Likörs in Gramm/Liter.) Bei hohem Ei-

[1] Fette u. Seifen **58**, 865—867 (1956). Techn. Hochschule, Graz.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 266—268 (1956). Städt. Anstalt f. Chem. u. Lebensmittelunters., Budapest (Ungarn).

gehalt kann die Genauigkeit der Ergebnisse durch Anbringen einer experimentell festzustellenden Korrektur erhöht werden. — *Bestimmung des Fettgehaltes* (Methode Röse-Gottlieb). 10 ml oder 10 g Eierlikör werden in einem 100 ml-Meßzylinder (Glasstopfen!) mit 1,5 ml konz. NH_4OH-Lösung und 10 ml 96 vol-%igem Alkohol geschüttelt. Nach der Zugabe von 60 ml Äther-Petroläther-Gemisch (Siedepunkt 40—60° C; 1 : 1) schüttelt man $^1/_2$ Std auf der Schüttelmaschine und entnimmt nach dem Trennen der Phasen 50 ml der äther. Lösung. Der Äther wird verdunstet und der Rückstand einige Minuten bei 105° C getrocknet. — Die Originalarbeit enthält ferner Vorschriften für die Bestimmung des Gesamtphosphorsäuregehaltes und der Lecithinphosphorsäure. J. Koch

Zur Bestimmung des Wassers im Honig wird von H. Hadorn[1] die refraktometrische und pyknometrische Methode von F. Auerbach und G. Borries[2] empfohlen. Bei vergleichenden Untersuchungen liefern beide Methoden gut reproduzierbare Werte. Die pyknometrische Methode arbeitet mit einem Fehler von ± 0,13% (bezogen auf die Trockensubstanz), die refraktometrische mit einem solchen von ± 0,08%. — *Refraktometrische Methode.* Der zu untersuchende Honig wird bei 50° C verflüssigt und bei 40° C der Brechungsindex im Abbé-Refraktometer bestimmt. Das Instrument ist vorher mit frisch ausgekochtem Wasser von 40° C zu eichen ($n = 1{,}3307$). Die Trockensubstanz errechnet sich aus der Formel: $T = 78 + 390{,}7 \cdot (n - 1{,}4768)$. — *Pyknometrische Methode.* Man bestimmt die Dichte (20°/20°) in einer Lösung von 20,00 g Honig in 100 ml Wasser bei 20° C und rechnet durch Multiplikation mit 0,99823 auf die Dichte (20°/4°) um. Daraus errechnet sich die Trockensubstanz nach folgender Formel: $T = 1302{,}7\ (d_4^{20}) - 0{,}99823)$. J. Koch

Die Bestimmung der Zucker im Honig wird in der Regel als Invertzucker, Glucose und Fructose durchgeführt. Man bestimmt dabei den Gesamtzucker nach Bertrand vor und nach Hydrolyse nach Clerget und berechnet ihn als Invertzucker. Die Differenz der Bestimmungen vor und nach Hydrolyse ergibt nach Multiplikation mit 0,95 den Gehalt an Saccharose. Die Aldosen kann man jodometrisch nach Auerbach und Bödlander bestimmen und die Lävulosen durch Differenzrechnung ermitteln. Der Saccharosegehalt normaler Honige ist nur gering und wird daher zum Nachweis von Verfälschungen benutzt.

J. Valin[3] weist nun darauf hin, daß er Honige gefunden hat, die nach der Analyse bis 28,2% Saccharose zu enthalten schienen, ohne verfälscht zu sein. Das Analysenergebnis liegt am Vorkommen von schwer hydrolysierbaren Zuckern wie Melecitose und Maltose. Da Maltose nur nach 1 Std Kochen mit Salzsäure gespalten wird und Melecitose sich gegen Saccharase indifferent erweist, wird empfohlen, die Zuckerbestimmung wie folgt zu gestalten: 1. Bestimmung der reduzierenden Zucker nach Bertrand, Berechnung als Invertzucker; 2. jodometrische Bestimmung der Aldosen nach Auerbach und Bödlander, Berechnung als Glucose. Die *reduzierenden Zucker* müssen bestimmt werden: vor der Hydrolyse a), nach der Einwirkung von Saccharase b), nach der Hydrolyse nach Clerget c). Die Aldosen sind vor der Hydrolyse α) und nach 1 Std Kochen mit Salzsäure β) zu bestimmen. Man errechnet dann die Zucker wie folgt:

$$\text{Saccharose (S)} = 0{,}95\ (b - a)$$
$$\text{Melecitose (Me)} = (c - b)/0{,}76.$$

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 200—204 (1956). Laborat. VSK, Basel.

[2] Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **47**, 177 (1924); **48**, 272 (1924); vgl. diese Z. **69**, 408 (1926).

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 388—401 (1956). Lab. Apicole, Nizza (Frankreich).

Da die jodometrisch bestimmbare Gesamt-Glucose (G) aus der tatsächlich vorhandenen Glucose und der Maltose (Ma) besteht und die Jodbindung der Maltose 1,75 mal schwächer ist als diejenige der Glucose, besteht folgende Beziehung:

$$\alpha = G + Ma/1{,}75. \qquad (1)$$

Wenn man den Wert für die Aldosen nach vollkommener Hydrolyse von dem für Glucose abzieht, der aus freier Glucose und gespaltener Saccharose und Melecitose besteht, erhält man einen Wert γ, der freie Glucose und hydrolysierte Maltose repräsentiert.

$$\gamma = G + 1{,}05\, Ma. \qquad (2)$$

Die Differenz beider Gleichungen entspricht der Umwandlung von Maltose in Glucose

$$\text{Maltose } (Ma) = (\gamma - \alpha)/0{,}46$$
$$\text{Glucose } (G) = (1{,}84\,\alpha - \gamma)/0{,}84.$$

J. Koch

Die Feuchtigkeitsgehalte von Stärkeproben lassen sich durch Entwässerung mit Ultrarotstrahlern sehr viel rascher bestimmen als durch Entwässerung im normalen Trockenschrank. Die gleichzeitige Entwässerung mehrerer Proben führt wegen der inhomogenen Intensitätsverteilung einzelner UR-Hellstrahler nur dann zu übereinstimmenden und reproduzierbaren Meßwerten, wenn man entweder durch Kombination mehrere derartiger, in einem gemeinsamen Gehäuse untergebrachter Strahler ein Strahlungsfeld erzeugt, dessen Intensitätsverteilung oberhalb eines gewissen Mindestabstandes zwischen Strahler und Proben praktisch homogen ist, oder wenn man die Proben so durch das Feld eines einzelnen Strahlers führt (Drehtisch), daß alle Proben gleichmäßig bestrahlt werden. Zu diesen Folgerungen gelangen M. Ulmann und F. Schierbaum[1] bei der Prüfung verschiedener Trocknungseinrichtungen mit stationärem Probentisch und mit Drehtischen verschiedener Größe (für 4—12 Stärkeproben von je 5 g) sowie bei einem UR-Trockenschrank. In allen Fällen ist der Abstand zwischen Strahler und Probe kritisch; bei zu kleinem Abstand werden die Proben teilweise thermisch zersetzt; bei zu großem Abstand ist — außer beim UR-Trockenschrank — die Trocknung unvollständig. Bei den Anordnungen mit Drehtisch dürfen die Proben nicht zu lange außerhalb des Strahlungsfeldes bleiben, da sie sonst Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen. Die besten Ergebnisse werden mit einem UR-Trockenschrank erzielt (drei 250 W-Strahler im geschlossenen Gehäuse, Probenabstand vom Strahler 21—24 cm). Mit diesem Gerät können 16 Stärkeproben gleichzeitig und ohne thermische Schädigung vollständig entwässert werden. Die Bestimmungsfehler liegen bei maximal $\pm$ 0,1 % Feuchtigkeit.

H. Specker

Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Lebensmitteln *(z. B. Brot, Stärkungsmitteln und Getreide)* unter gleichzeitiger Entfernung der störenden Eisen- und Phosphationen durch Ionenaustausch wird von W. E. Schilz und G. N. Krynauw[2] mitgeteilt. Das Verfahren beruht auf der Titration mit Äthylendiamintetraacetatlösung unter Verwendung von Murexid und Eriochromschwarz T als Indicatoren. Das Eisen wird als anionischer Oxalatkomplex gemeinsam mit dem Phosphat mit Amberlite IR 112, einem Kationenaustauscherharz vom Sulfonsäuretyp (Zurückhaltung der Calcium- und Magnesiumionen), entfernt. Calcium und Magnesium werden mit Salzsäure gelöst und im Eluat bestimmt. Die erzielten Ergebnisse stimmen gut mit den nach der klassischen Oxalat- oder Oxinatmethode erhaltenen Werten überein. — *Arbeitsvorschrift.* Die

[1] Stärke 8, 81—87 (1956). Inst. Ernährungsforsch., Potsdam-Rehbrücke.

[2] Analyt. Chemistry 28, 1759—1761 (1956). Univ. Pretoria, Transvaal (Süd-Afrik. Union).

veraschte Probe wird in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit 25—30 ml Wasser aufgenommen und auf dem Wasserbad auf ein Volumen von 15—20 ml gebracht. Die erhaltene Lösung wird in ein Kölbchen von 150 ml übergeführt und mit 1 ml Perhydrol bei aufgelegtem Uhrglas bis zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 15 ml einer gesättigten Oxalsäurelösung zu und erhitzt weitere 5 min. Nach Abkühlung wird die Lösung in die Kationenaustauschersäule übergeführt (z. B. 0,8 cm ⌀, 10 cm Höhe; Korngröße des Austauscherharzes 50—120 mesh entsprechend 0,14—0,28 mm ⌀). Die Säule wird zweimal mit je 15 ml 0,2 m Oxalsäurelösung und anschließend noch zweimal mit je 10 ml 0,015 n Salzsäure nachgewaschen, die Waschflüssigkeit wird verworfen. Calcium und Magnesium werden darauf mit 15 ml 4 n Salzsäure unter Nachspülen mit 20 ml Wasser gelöst. Wenn etwa die Hälfte des Wassers die Säule passiert hat, wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand wieder in etwa 50 ml Wasser gelöst. Die komplexometrische Bestimmung erfolgt dann wie bekannt, wobei u. U. durch Cu, Co und Zn bedingte Störungen durch Zugabe von 0,25 g Kaliumcyanid ausgeschaltet werden.

H. R. Petri

Zur Bestimmung von Kaliumbromat in Mehlen, die mit Stickstoffperoxyd gebleicht wurden, hat A. W. Armstrong[1] die von ihm bereits früher beschriebene Methode[2] modifiziert, weil es nach Zugabe von Kaliumjodid zu den angesäuerten „Zinkfiltraten" der Mehle zu einer Jodabscheidung kommt und dementsprechend zu hohe Ergebnisse erhalten werden. Es wird empfohlen, zu je 50 ml des Filtrats entweder 5 ml einer 0,5%igen Ammoniumsulfamatlösung (nach Ansäuern des Filtrats) oder 5 ml einer 7%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung (vor dem Ansäuern) zu geben und das Reaktionsgemisch vor Fortsetzung der Analyse noch 2 min stehen zu lassen.

K. Machner

Zur Bestimmung von zugesetzter Kreide im Mehl verwenden R. Sawyer, J. F. C. Tyler und R. E. Weston[3] das *colorimetrische Verfahren mit Chloranilsäure*[4] und die flammenphotometrische Bestimmung. Für die Colorimetrie extrahiert man das Calciumcarbonat aus dem Mehl mit Pufferlösung p_H 4,0 und mißt die durch das Calcium bedingte Farbschwächung der Chloranilsäurelösung. Für die flammenphotometrische Bestimmung wird die organische Substanz durch Autoklavieren mit Säure hydrolysiert. Das störende Phosphat wird als Zirkoniumphosphat ausgefällt. Die mit den beiden Methoden erhaltenen Calciumwerte stimmen untereinander und mit den Ergebnissen der gasometrischen Methode[5] überein. — *Ausführung. Chloranilsäuremethode.* Man fügt zu 40 ml 0,1%iger Chloranilsäurelösung in Pufferlösung p_H 4,0 (Gemisch gleicher Volumina 0,2 m Natriumacetat- und 0,8 m Essigsäurelösung) 3,00 g der zu untersuchenden Mehlprobe, schüttelt 30 min auf einer Schüttelmaschine, wobei man den Stopfen öfter lüftet, um das entwickelte Gas entweichen zu lassen. Man läßt über Nacht an einem kühlen Ort stehen, und mißt dann die Extinktion der überstehenden Lösung bei 540 mμ. Um einen durch die stets vorhandene leichte Trübung der Lösung verursachten Fehler zu korrigieren, entfärbt man die Lösung durch einen Tropfen

[1] Analyst **81**, 616 (1956). Scottish Co-operative Wholesale Soc., Ltd., Regent Mills, Glasgow, C. 3 (England).

[2] Armstrong, A. W.: Analyst **77**, 460 (1952); vgl. diese Z. **139**, 294 (1953).

[3] Analyst **81**, 362—366 (1956). Dptm. of Government Chemist, Foods Div., London, W.C. 2 (England).

[4] Barreto, A.: Bol. Soc. brasil. Agron. **8**, 351 (1945). — Tyner, E. H.: Analyt. Chemistry **20**, 76 (1948).

[5] Fraser, J. R., and R. E. Weston: Analyst **75**, 402 (1950); vgl. diese Z. **134**, 56 (1951/52).

15%iger Natriumdithionitlösung und mißt wieder bei 540 mμ. Die Differenz beider Ablesungen entspricht der Farbe der Lösung. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man Mehlproben von der Art der zu untersuchenden Probe, versetzt mit steigenden Mengen Standard-Calciumlösung und behandelt wie beschrieben. Eisen stört. — *Flammenphotometrie.* Man versetzt 2,0 g Probe in einem Becherglas mit 40 ml Hydrolysiersäure (100 ml konz. Salzsäure + 25 ml Eisessig in 4 l), bringt in einen Autoklaven und erhitzt 20 min lang mit einem Druck von 1,4 at. Nach dem Abkühlen fügt man zur Fällung von Phosphat 2 ml Zirkoniumnitratlösung [20 g $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ + 5 ml konz. Salpetersäure im Liter], bringt mit Ammoniaklösung auf p_H 4,5, füllt auf 100 ml auf, läßt über Nacht stehen und dekantiert etwa 10 ml für die Flammenphotometrie ab. Vergleichslösungen werden aus 2 g-Proben von kreidefreiem Mehl unter Zusatz von steigenden Mengen Standard-Calciumlösung (1 ml = 0,5 mg Ca) gewonnen. K. Brodersen

Eine viscosimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Gehaltes an α-Amylase in Getreide und Mahlprodukten hat B. Belderok[1], aufbauend auf der durch Q. Landis und S. Redfern[2] weiter entwickelten Methode von S. Józsa und H. C. Gore[3], ausgearbeitet. Die Bestimmung erfolgt bei p_H 5,3 in einem Capillarviscosimeter bei 30° C. Der Einfluß der im Getreide gleichzeitig vorhandenen β-Amylase ist nicht zu vernachlässigen. Er wird dadurch ausgeschaltet, daß die Stärkelösung vorher mit einem Überschuß an β-Amylase behandelt wird, so daß sie in Erythrodextrin umgewandelt wird. Eine weitere Störung ist durch Begleitsubstanzen im Extrakt möglich, sie wird eliminiert durch Verdünnen des Extraktes oder mit Hilfe einer Korrektur. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von α-Amylaseaktivität in einzelnen Körnern zur Erkennung von verborgenem Auswuchs. L. Acker

Die Bestimmung von Magermilchpulver in Brot nimmt H. Zentner[4] auf papierchromatographischem Wege vor. 50 g der gemahlenen lufttrockenen Probe werden durch Stehenlassen über Äther (150 ml) entfettet und nach Entfernen des Äthers mit 250 ml 80%igem Äthanol 2½ Std lang ausgekocht. Man filtriert, wäscht den Rückstand gut aus und engt das klare Filtrat im Vakuum auf etwa 10 ml ein. Man filtriert in einen 50 ml-Meßkolben, wäscht gut mit Wasser nach und füllt damit auf. Es wird absteigend unter Verwendung von Filterpapier Whatman Nr. 1 und des Fließmittels Butanol-Pyridin-Wasser (3:2:1,5), das 2,5 g Silbernitrat in 100 ml enthält, entwickelt. Vom Extrakt werden 2 μl neben gleichen Mengen an Lactoselösungen aufgetragen, die 1, 2, 3, 4 und 5% Lactose im Brot entsprechen. Nach 48 Std wird das Chromatogramm getrocknet, dann 1 Std in einem Kasten über konz. Ammoniak stehen gelassen, anschließend in einen Trockenschrank von 80° C gebracht und dort 20 min belassen. Man spült das Chromatogramm in Thiosulfatlösung, wäscht 1 Std. in fließendem Wasser, trocknet, schneidet in Streifen und mißt die Absorption der Silberflecken im Densitometer. L. Acker

Die Jodzahl-Bestimmungsmethoden wurden an Samen öllieferner Pflanzen von J. Krzymański[5] untersucht. Verglichen wurden die Halbmikroverfahren von Hanuš, Wijs sowie von Margosches mit den Ergebnissen der refraktomterischen

[1] Chem. Weekbl. **1956**, 649—654 [Holländisch]. Centraal Inst. voor Voedingsonderzoek T.N.O., Wageningen (Holland).

[2] Cereal Chem. **24**, 157 (1947).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **2**, 26 (1930).

[4] Analyst **81**, 483—486 (1956). Bread Res. Inst. of Australia, North Sydney, N.S.W.

[5] Roczniki Nauk rolniczych, Ser. A, **73**, 411—427 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Fabrik f. Ölpflanzen IHAR, Posen (Poznan).

Bestimmung der Jodzahl nach A. I. JERMAKOW[1]. Für Leinöl soll zwischen der JZ nach WIJS und dem Brechungsindex n_D^{25} die Beziehung $JZ = 8584{,}97 \cdot n_D^{25} - 12513{,}83$ bestehen. Die JERMAKOW-Methode eignet sich aber nur für kaltgepreßte Öle aus frisch zermahlenen Samen, die reif, gesund und nicht erfroren sein dürfen. Trägt man nach dem Vorgang des Verf. die Differenz ΔJZ zwischen den JZ-Werten nach JERMAKOW und WIJS ($\Delta JZ = JZy - JZw$) für Leinsamenöl, Kürbissamenöl Rettichsamenöl, Sommerrapsöl, Nicandrasamenöl (Giftbeere), Öl von weißem Senf und Winterrapsöl usw. gegen die Verseifungszahl (VZ) im Koordinatensystem auf, so läßt sich eine lineare Korrelation berechnen, die zur Gleichung $\Delta JZ = 164{,}39 - 08682 \cdot VZ$ führt. Um Übereinstimmung zwischen den refraktometrischen Ergebnissen und den Wijsschen Jodzahlen zu erhalten, ergibt sich schließlich die Formel $JZ_{Wijs} = 8584{,}97 \cdot n_D^{25} + 0{,}8682 \cdot VZ - 12678{,}22$. Mit dieser modifizierten Formel läßt sich die JZ für die meisten angeführten Samenöle mit ausreichender Genauigkeit berechnen. H. FREYTAG

Zum Nachweis von raffiniertem Schmalz berichten H. P. KAUFMANN, J. G. THIEME und F. VOLBERT[2] über eine aussichtsreiche UV-spektroskopische Methode auf Grund der Absorption bei 232 und 268 mμ. Mit frischem Schmalz, raffiniertem White Grease und durch Blasen bei 55° und 100°C mit Luft oxydiertem Schmalz sind Versuche durchgeführt worden, deren erste Ergebnisse, die jedoch noch erhärtet werden müssen, mitgeteilt werden. Diese bezwecken vor allem festzustellen, in welcher Weise die Absorption im Gebiet von etwa 216—232 mμ, bei 268 mμ und wie der Quotient 232/268 mμ durch Fettverderb bzw. Oxydation und durch Bleicherdebehandlung beeinflußt wird. Nach den bisherigen Befunden erscheint der Quotient der Extinktion bei 232 mμ und 268 mμ zur Unterscheidung von einwandfreiem (18—24) und mit Bleicherde raffiniertem Schmalz (7—10, u. U. noch niedriger) geeignet. Daneben ist auch auf das Gesamtbild der Absorptionskurve zu achten. H. R. PETRI

Der Nachweis der Raffination von Schweineschmalz mit Hilfe des Anilinpunktes läßt sich nach H. P. KAUFMANN und J. G. THIEME[3] nur mit Vorbehalt führen. Es zeigt sich, daß Verseifungszahl (VZ), Jodzahl (JZ), Säurezahl (SZ), Peroxydzahl (POZ) und Hydroxylzahl (OHZ) den Anilinpunkt stark beeinflussen. Daher ist es praktisch nicht möglich, durch Korrekturfaktoren alle bekannten Einflüsse so auszuschalten, daß ein unbekannter Einfluß, wie die Raffination, erkannt wird. Während sich z. B. bei der in manchen Fällen erfolgreich anwendbaren Beziehung zwischen JZ und Anilinpunkt nach VAN VOORST[4] für SZ und POZ Korrekturen mit guter Näherung anbringen lassen, ist dies für Verseifungszahlen (VZZ) nicht mehr empfehlenswert. Die dabei anzuwendenden umfangreichen Korrekturen und die damit verbundene Ungenauigkeit, sowie der Mangel an experimentellen Daten verbieten für von 195 stark abweichenden VZZ ein solches Vorgehen. Eine Raffination ist daher auf Grund des Anilinpunktes bzw. der Anilinpunkt-Jodzahl-Beziehung bei von 195 abweichenden VZZ nicht nachweisbar. Eine für diesen Nachweis in Verbindung mit dem Anilinpunkt geeignetere Größe stellt jedoch die OHZ dar, von welcher der Anilinpunkt besonders stark abhängig ist. Nach den experimentellen Befunden der Verff. entspricht die Erhöhung der OHZ um eine Einheit einer Anilinpunktdepression von 1,25°C. Wird anoxydiertes, ranziges Schmalz mit

[1] JERMAKOW, A. I., u. Mitarb.: Metody biochimičeskovo issledovanja rastjenij (Methoden der biochem. Untersuchung des Wachstums). (Moskau 1952).

[2] Fette u. Seifen **58**, 505—506 (1956). Dtsch. Inst. f. Fettforsch., Münster/Westf.

[3] Fette u. Seifen **58**, 585—592 (1956).

[4] VAN VOORST, F. T.: Chem. Weekbl. **47**, 333 (1951).

Bleicherde raffiniert, so werden zwar Peroxyde entfernt, jedoch nicht bzw. unvollständig Reaktionsprodukte z. T. sekundärer Natur, die Hydroxylgruppen enthalten. Diese erniedrigen ihrerseits den Anilinpunkt beträchtlich, wobei die Frage offen bleibt, ob der Einfluß aller Hydroxylgruppen — ohne Unterschied ob an Wasser, Glycerin oder Oxysäuren gebunden — gleich groß ist. Die Anilinpunkt-Jodzahlbestimmung gestattet somit die Erkennung einer Raffination von anoxydiertem Schmalz mit Bleicherde, falls eine gleichfalls durchgeführte OHZ-Bestimmung hohe Werte ergibt. In Zweifelsfällen stellt man fest, ob die OHZ durch Bleicherde-Behandlung zum Verschwinden gebracht werden kann oder nicht. K. Gassner

Zum Nachweis von Rapsöl in Speiseöl geben H. Hadorn und K. W. Biefer[1] ein papierchromatographisches Verfahren an, das sich, wie alle übrigen in der Literatur beschriebenen Verfahren, auf einen Nachweis von Erucasäure gründet, die nur in den Ölen der Brassicaarten (Raps- und Senfsamenöl), sonst in keinem der üblichen Speiseöle vorkommt. Verf. arbeiten nach der von H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch[2] veröffentlichten Methode zur Trennung von Fettsäuren. Danach wird das durch Verseifen erhaltene, vom Unverseifbaren befreite Fettgemisch auf einem mit einer Petrolfraktion imprägnierten Papier nach dem aufsteigenden Verfahren mit 90%iger Essigsäure als mobiler Phase chromatographiert. Zur Lösung der Fettsäuren verwenden Verff. Benzol anstatt Toluol. Es wurden Versuche mit Raps-, Cotton-, Soja-, Sonnenblumen-, Mohn-, Walnuß-, Lein-, Oliven-, Arachis-, Sesamöl und mit reiner Erucasäure durchgeführt. Danach zeigt die Erucasäure im untersten Teil des Chromatogrammes einen kräftigen Fleck. Im Chromatogramm der Rapsölfettsäuren tritt der sehr stark ausgeprägte Fleck der Erucasäure in genau der gleichen Höhe auf wie derjenige der reinen Erucasäure. Die Chromatogramme der Fettsäuren von Cotton-, Soja-, Sonnenblumen-, Mohn-, Walnußöl und Leinöl sind in ihrem untersten Teil leer. Andere den Nachweis störende Säuren sind in den genannten Ölen also nicht vorhanden. Bei Arachisöl tritt in der für die Erucasäure charakteristischen Höhe ein sehr schwacher Fleck von Arachinsäure hervor, der infolge des geringen Arachinsäuregehalts des Erdnußöls (etwa 2—5%) kaum erkennbar ist. Eine Störung durch Erdnußöl-Zusatz zu Speiseölen ist also nicht zu befürchten. Auch bei Sesamöl ist im unteren Teil des Chromatogramms ein schwach ausgeprägter Fleck einer nicht identifizierten Säure erkennbar. Die Methode gestattet den Nachweis von 5% Rapsöl in pflanzlichen Ölmischungen. H. R. Petri

Die Bestimmung der wasserunlöslichen Säuren in Butter nach der Ensminger-Methode[3] gibt nach L. G. Ensminger[4] dort etwas zu niedrige Werte, wo der Rahm neutralisiert worden ist. Um das Verfahren auch für derartige Fälle geeignet zu machen, wird die Methode wie folgt abgeändert: 20 g Butter werden in einem 100 ml-Becher geschmolzen und mit Hilfe von warmem Wasser (55—60° C) in einen 250 ml-Scheidetrichter übergeführt. Man bringt das Volumen auf 200 ml und schüttelt nach Zugabe von 2 ml konzentrierter Salzsäure 10 sec lang. Nach Trennung der Phasen zieht man die wäßrige Schicht ab, gibt nochmals 200 ml neutrales heißes Wasser hinzu, schüttelt um und zieht wie vorher ab. Man wäscht noch zweimal mit je 200 ml heißem Wasser, löst das Fett in 30 ml Äther und überführt die

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 75—83 (1956). Laboratorium VSK, Basel.

[2] Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); **57**, 473 (1955); vgl. dies Z. **146**, 115 (1955); **150**, 319 (1956).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 95 (1954); vgl. diese Z. **148**, 358 (1955/56).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 769—772 (1956). Food a. Drug Admin., Dptm. of Health, Educ. and Welfare, Cincinnati, Ohio (USA).

ätherische Lösung in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben. Man spült mit 5 ml Äther aus und titriert die vereinigten Lösungen mit 0,05 n Natriumäthylatlösung gegen Phenolphthalein. Die Natriumäthylatlösung wird durch Lösen von metallischem Natrium in 95%igem Äthylalkohol hergestellt. L. Acker

Über Untersuchungsmethoden für Milch und Milch-Käseprodukte berichtet S. Anselmi[1] zusammenfassend unter besonderer Berücksichtigung der Arbeit der Standardisierungsausschüsse sowie der neuesten Vorschläge von Analysenvorschriften. H. Freytag

Über die Bestimmung des Milchzuckers in Magermilchpulver hat K. Schwarz[2] eingehende Untersuchungen angestellt. Die polarimetrische Methode von Scheibe liefert die gleichen Resultate wie das jodometrische Verfahren von Kolthoff-Bougault. Die verschiedenen Klärungsmittel haben keinen Einfluß auf das Ergebnis, es wird jedoch der Billigkeit wegen die Klärung nach Carrez [Zinksulfat und Kaliumcyanoferrat(II)] empfohlen. Das Volumen des Niederschlags darf nicht vernachlässigt werden, es muß bei einer Lösung von 10 g Magermilchpulver zu 100 ml mit 3 ml in Anrechnung gebracht werden. L. Acker

Die polarimetrische Bestimmung der Lactose in konzentrierten Molkeprodukten liefert nach den Feststellungen von M. A. House[3] zu niedrige Werte im Vergleich zur reduktometrischen Bestimmung mit Fehlingscher Lösung. Auch die Rohlactose aus eingedickter Molke zeigt, nach diesen beiden Verfahren ermittelt, unterschiedliche Werte; die Mutterlauge hiervon weist sogar einen negativen Drehwert auf. Dieser Unterschied ist auf die Anwesenheit eines linksdrehenden Polypeptids oder eines Gemischs verschiedener Polypeptide zurückzuführen, das bei der Klärung mit Zinkacetat und Kaliumcyanoferrat(II) nicht ausgefällt wird. Die Entfernung dieses störenden Peptids gelingt mit Hilfe von Fullererde. L. Acker

Die aliphatischen Säuren in verschiedenen Käsearten haben P. Simonart und J. Mayaudon[4] papierchromatographisch nachgewiesen. 200 g Käse werden hierzu in 900 ml Wasser[5] mit einem Mixgerät fein verteilt. Nach Zugabe von 100 ml 25%iger Zinksulfatlösung wird mit 40%iger Natronlauge auf p_H 7,6—7,8 eingestellt. Man bringt auf 1000 ml, zentrifugiert und filtriert die überstehende Lösung zur Entfernung des Fettes. Nach Zufügen von 20 ml 5 n Schwefelsäure erhitzt man 15 min auf 80—90° C im Wasserbad. Nach dem Abkühlen und Neutralisieren klärt man mit 50 ml Zinksulfatlösung in der gleichen Weise und zentrifugiert erneut. Die überstehende Flüssigkeit wird mit 20 ml 5 n Schwefelsäure angesäuert und mit Äther 48 Std in einem 2 Liter fassenden Extraktionsapparat extrahiert. Man trocknet den Ätherextrakt mittels Na_2SO_4, vertreibt den Äther und nimmt den Rückstand mit 5 ml Alkohol auf. In dieser Lösung bestimmt man zunächst die Gesamtsäure durch Titration mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromthymolblau. Die austitrierte Flüssigkeit bringt man mit dest. Wasser auf 20 ml und treibt nach Ansäuren mit 2 ml 5 n Schwefelsäure in einer Apparatur nach Parnass die flüchtigen Säuren über. Das 200 ml betragende Destillat titriert man in der gleichen Weise. Das neu-

[1] Milchwissenschaft **11**, 321—323 (1956) [Italienisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Ist. Super. di Sanità, Rom (Italien).

[2] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **52**, 196—199 (1956). Landesanst. f. Lebensm.-, Arzneim.- u. gerichtliche Chem. Berlin-Charlottenburg.

[3] Analyst **81**, 486—491 (1956). United Dairies Ltd., London W 12 (England).

[4] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **10**, 156—161 (1956). Univ. Löwen (Belgien).

[5] Muß wohl „600" ml Wasser heißen; d. Ref.

trale Destillat säuert man mit 1 ml 5 n Schwefelsäure an und zieht die flüchtigen Säuren in einem Extraktionsapparat mit Äther aus. Nach Abdampfen des Äthers nimmt man den Rückstand mit einigen Tropfen Ammoniak auf und bringt das Volumen auf 1 ml. Davon werden 50—100 μl für die Papierchromatographie verwendet. Es wird aufsteigend auf Whatman-Papier Nr. 4 gearbeitet unter Verwendung von n-Butanol, das mit 1,5 n NH_4OH/NH_4CO_3-Lösung gepuffert ist oder mit einem Gemisch n-Butanol-Äthanol-Pufferlösung (70:10:20). Das Sichtbarmachen erfolgt durch einmaliges Besprühen mit einem Lösungsgemisch von 1 Vol. 0,1%iger alkoholischer Methylrotlösung und 2 Vol. 0,66 m Phosphatpufferlösung pH 7,0. L. Acker

Die Bestimmung von Rein-Casein in Casein-Präparaten wird nach R. Schober, D. Enkelmann und W. Christ[1] durch mehrfache Fällung beim isoelektrischen Punkt folgendermaßen durchgeführt: Man löst 2 g der Caseinprobe in 20 ml 0,5n Natronlauge, ergänzt mit Wasser auf 100 ml und bestimmt in 5 ml dieser Lösung den Stickstoff-Gehalt nach Kjeldahl (N_1). Dann gibt man 5 ml der gleichen Lösung langsam in ein Gemisch von 4 ml 0,5 n Acetatpuffer (siehe unten) und 1 ml 1 n Essigsäure, kühlt 30 min bei 5° C, erwärmt 10 min auf 40° C, läßt wieder auf 20° C abkühlen und zentrifugiert mit 3000 U/min. Von der überstehenden Flüssigkeit bestimmt man den N-Gehalt (N_2). Das abzentrifugierte Casein löst man in 1 ml 0,5 n Natronlauge, fällt es mit 4 ml Acetatpuffer und 1 ml n Essigsäure, behandelt weiter wie beschrieben und ermittelt wieder den N-Gehalt der blanken Fällauge (N_3). Man wiederholt diese Manipulation noch zweimal und trägt in einem Koordinatensystem die gefundenen N-Werte als Ordinaten gegen die Anzahl der Fällungen auf. Der Schnittpunkt der Verbindungslinie dieser Punkte mit der Ordinatenachse ergibt den Rein-Casein-Stickstoffwert der Ausgangslösung. Das Original enthält die eingehende Begründung des Verfahrens. — Acetatpuffer 0,5 n: Man mischt 1 Volumen einer wäßrigen Lösung von 68,06 g Natriumacetat · 3 H_2O/Liter mit 2 Volumen einer Lösung von 31,28 g 96%iger Essigsäure/Liter H_2O. K. Söllner

Bei der Untersuchung von Mayonnaise bestimmen H. Suter und H. Hadorn[2] den Wassergehalt durch $1^1/_2$—2stündiges Trocknen bei 103—105° C, den Gesamtfettgehalt nach Trocknen der mit Sand vermischten Substanz durch Extraktion mit Äther. Zur Ermittlung der Eibestandteile ist der Cholesteringehalt nicht geeignet, da die Sterinanteile der Pflanzenöle nicht unerheblich sind und ihr Gehalt so stark schwankt, daß eine rechnerische Berücksichtigung unsicher wird. Dagegen sind diese Öle praktisch frei von Lecithin, so daß die Bestimmung des Eigehaltes auf den Lecithin-P_2O_5-Wert gegründet werden kann. Ein Lecithinrückgang[3] ist nach den Untersuchungen der Verfasser nicht zu befürchten; er tritt höchstens bei mikrobiellem Wachstum auf. In diesem Falle ist aber der Zustand der Verdorbenheit bereits vor nennenswerter Aufspaltung des Lecithins zu erkennen. Für die Berechnung des Eigelbs wird ein Mittelwert von 0,93% an Lecithin-P_2O_5 zugrunde gelegt. Das Eieröl wird unter Berücksichtigung eines Mittelwertes von 35,7% in frischem Eigelb errechnet. Der Gehalt an Speiseöl ergibt sich dann aus der Differenz aus Gesamtfett und Eieröl. Das Eiklar wird aus dem Proteinanteil (nach Kjeldahl bestimmt) errechnet: Die nach Abzug der dem Eigelb zukommenden Proteinmenge

[1] Milchwissenschaft **11**, 234—237 (1956). Milchwiss. Lehr- u. Forsch.-Anst. Wangen/Allgäu.

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 205—215 (1956). Labor. VSK, Basel (Schweiz).

[3] Hadorn, H., und R. Jungkunz: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 1 (1952); vgl. diese Z. **138**, 301 (1953).

(Mittelwert im Eigelb 16,7%) vom Gesamtprotein verbleibende Differenz wird unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Eiklar durchschnittlich 11,6% Protein enthält, auf Eiklar umgerechnet. Bei dieser Berechnung ist das Vorhandensein anderer N-haltiger Substanzen auszuschließen. L. Acker

Über die Analyse von frischem Fleisch berichten E. J. Benne, N. H. van Hall und A. M. Pearson[1]. Dabei weisen Verff. auf die Notwendigkeit einer geeigneten Vorbereitung und Behandlung der Proben für die Erlangung genauer und reproduzierbarer Werte hin. Die Problematik dieser Vorbereitung liegt in der Auswahl und vor allem in einer geeigneten Zerkleinerung der zu analysierenden Proben, die eine homogene Mischung und damit eine dem Ausgangsstück tatsächlich entsprechende Durchschnittsprobe gewährleisten soll. Außerdem muß infolge der fortschreitenden Eintrocknung die Zerkleinerung und Mischung so schnell als möglich erfolgen. Daher wird zur Vorbereitung der Proben ein elektrisch betriebener Fleischwolf mit feiner Lochplatte verwendet, wobei die Probe mehrmals durchgelassen und dazwischen von Hand sorgfältigst gemischt wird. Die Zahl der erforderlichen Durchgänge ist für die einzelnen Fleischarten verschieden. Bis zur Ausführung der Analyse wird die zerkleinerte und gemischte Probe in einem vollständig gefüllten, gut schließenden Schraubverschluß-Gefäß knapp über Gefrierpunktstemperatur aufbewahrt. Bei längerer Aufbewahrung sind die Proben zur Verhinderung des Verderbens einzugefrieren. Im folgenden schildern Verff. die von ihnen angewandten, manchmal recht zeitraubenden Verfahren zur Bestimmung des Asche-, Fett-, Wasser- und Proteingehalts. Die Aschebestimmung erfolgt unter Verwendung von Porzellantiegeln im Muffelofen bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 550°C nach Vortrocknung im Trockenschrank bei 100—105°C. Auf die unterschiedliche Farbe der Asche verschiedener Gewebearten wird hingewiesen. Der Fettgehalt wird durch 16stündige Extraktion der in einem mit Asbest beschickten Goochtiegel befindlichen ggf. mit Asbest oder Seesand verriebenen Probe mit Diäthyläther und Wägung des vom Fett befreiten, getrockneten Rückstandes ermittelt. Zur Bestimmung des Wassergehalts werden verschiedene Verfahren (Erhitzen in einem Vakuum- oder einem Lufttrockenschrank bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Erhitzungsdauer, Toluoldestillation in der Bidwell-Sterling-Apparatur, Trocknung im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur) angewendet, wobei im wesentlichen übereinstimmende Resultate erzielt werden. Die Proteinbestimmung erfolgt nach Kjeldahl unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumsulfat. Die für verschiedene Fleischsorten erhaltenen Ergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben. H. R. Petri

Flüchtige Fettsäuren, Bernsteinsäure und Histamin können, wie F. Hillig[2] ausführt, als Kennzeichen der *Zersetzung von Fisch* angesehen und zur chemischen Qualifizierung von Fischproben herangezogen werden. Während nämlich frischer Fisch obige Verbindungen nur in sehr geringer Menge enthält, treten mit zunehmender Zersetzung zunächst Essig- und Ameisensäure, später Propion- und Buttersäure und schließlich Histamin in bedeutender Menge auf. Durch Erhitzen der Fischproben während des Eindosens vermindert sich zwar der Säuregehalt, ist aber dennoch bezeichnend für den Zersetzungsgrad. Zur Bestimmung von Histamin dient das Verfahren nach E. Geiger und Mitarb.[3], während man flüchtige Säuren und Bern-

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 937—945 (1956). Agricult. Exper. Station, East Lansing, Mich. (USA).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 773—800 (1956). Food a. Drug Administr., Dptm. of Health, Education and Welfare, Washinton 25, D. C. (USA).

[3] Geiger, E., G. G. Courtney and G. Schnakenberg: Arch. Biochemistry **3**, 311 (1944).

steinsäure nach der vom Verf. bereits früher beschriebenen Methode[1] erfaßt. Bei dieser wird die Bernsteinsäure mit Äther extrahiert, chromatographisch abgetrennt und alkalimetrisch titriert. Bezüglich der untersuchten Fischsorten, deren Zersetzungsgrades und Gehalts an verschiedenen Säuren vgl. die ausführlichen Tabellen im Original. G. Kainz

Vitamine. *Bei der mikrobiologischen Bestimmung von Nicotinsäureamid in Weinen* werden nach den Untersuchungen von J. Ribereau-Gayon, E. Peynaud und S. Lafourcade[2] je nach den verwendeten Mikroorganismen unterschiedliche Resultate erhalten. Mit Bierhefen, z. B. Saccharomyces lactis β, werden höhere Werte gefunden als mit Lactobacillus arabinosus. Diese Unterschiede werden auf verschiedene (insgesamt 5) Formen des Vitamin-Wachstumsfaktors zurückgeführt.

Die auf einer Trübungsmessung beruhende *mikrobiologische Methode der Vitamin B_{12}-Bestimmung* mit Hilfe von Lactobacillus leichmannii, wie sie im 4. Erg.-Band der U. S. Pharmacopœia XIV angegeben ist, hat C. I. Bliss[3] in einer sehr ausführlichen statistischen Behandlung auf ihre Genauigkeit hin untersucht. Als Grundlage hierfür dienten ihm die in einer Gemeinschaftsuntersuchung im Jahre 1954 in 7 verschiedenen Laboratorien nach dieser Methode gewonnenen Werte. Als wesentliches Ergebnis der sehr ins einzelne gehenden Untersuchungen ist festzuhalten, daß die Streuung zwischen zwei voneinander unabhängigen Bestimmungen $\pm$ 12% beträgt.

Die günstigsten Bedingungen für die Bestimmung von Tocopherol in autoydierenden Methylestern von Fettsäuren (Öl-, Linol- und Linolensäure) hat H. J. Lips[4] studiert. Die oxydierten Methylester stören die colorimetrische Bestimmung mit Dipyridyl. Nach Behandeln der Petrolätherlösungen von Tocopherol und der oxydierten Methylester mit 80%iger Schwefelsäure konnten die eingesetzten Mengen wiedergefunden werden. Auf die spektrophotometrische Methode, die auf der Messung der Absorption bei 298 mμ beruht, war diese Behandlung nicht anwendbar. Verseifung in der Kälte unter Oxydationsschutz durch Pyrogallol und Extrahieren mit Petroläther führte hier zum Ziel. Die Empfindlichkeit der photometrischen Bestimmung ließ sich durch Überführen des Tocopherols in das p-Chinon durch Behandeln mit 2 n Salpetersäure erhöhen, da dieses Chinon bei gleicher Konzentration wesentlich höhere Absorption zeigt als Tocopherol. — Im einzelnen wird folgendermaßen vorgegangen: 10 ml einer 4%igen Lösung des Fetts in gereinigtem Petroläther (Kp 100—120° C) werden in ein 30 ml-Zentrifugenglas mit Schliffstöpsel pipettiert. Für die colorimetrische Bestimmung schüttelt man kräftig mit 2 ml 80%iger Schwefelsäure 8 min lang, zentrifugiert und überführt die obere Schicht in ein zweites Glas. Nach Zugabe von 5 ml einer 1%igen, mit Natriumsulfat gesättigten Kalilauge schüttelt man wieder 8 min, zentrifugiert und bestimmt dann Tocopherol nach der Dipyridylmethode[5]. Für die spektrophotometrische Methode fügt man zu den 10 ml der Petrolätherlösung 5 ml 2%ige alkoholische Pyrogallol-Lösung sowie 1 g festes Kaliumhydroxyd und schüttelt 2 Std lang. Nach Zugabe von 10 ml 5%iger Natriumsulfatlösung schüttelt man nochmals 8 min und zentrifugiert dann. Man überführt die Petrolätherschicht in ein 25 ml-Meßkölbchen,

[1] Hillig, F., W. I. Patterson und M. McLean: J. Assoc. off. agric. Chemists **33**, 842 (1950).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **38**, 923 –930 (1956). Station agronomique et oenologique, Bordeaux (Frankreich).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 816—834 (1956). Connecticut Agric. Experiment Station u. Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 426—428 (1956). Nat. Res. Labs., Ottawa (Can.).

[5] Parker, W. E., und W. D. McFarlane, Canad. J. Res. B **18**, 405 (1940).

zieht die Seifenschicht zweimal mit frischem Petroläther aus, füllt auf und bestimmt das Tocopherol durch seine Extinktion bei 298 mμ. — Bei geringen Tocopherolkonzentrationen behandelt man 10 ml des auf 25 ml aufgefüllten Petrolätherextraktes mit 2 ml 2 n Salpetersäure unter zweistündigem Schütteln und zentrifugiert. Man prüft bei 298 mμ auf vollständige Umwandlung in das Chinon und mißt dann die Extinktion bei 270 mμ. L. Acker

---

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. E. Siebel, *Handbuch der Werkstoffprüfung.* Zweiter Band. *Die Prüfung der metallischen Werkstoffe.* Zweite verbesserte Auflage. Herausgegeben von E. Siebel und N. Ludwig. XV, 754 Seiten mit 960 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Preis 118,50 DM.

Der zweite Band des sehr bekannten Standardwerkes der Werkstoffprüfung liegt nun in zweiter Auflage vor. Damit sind die Prüfungsverfahren der metallischen Werkstoffe wieder auf den neuesten Stand gebracht. Wie in der ersten Auflage werden nach einer Einleitung über die physikalischen Grundlagen des metallischen Zustandes behandelt die Festigkeitsprüfung bei ruhender Beanspruchung, bei Schlagbeanspruchung, bei schwingender Beanspruchung, die Festigkeit bei hohen und tiefen Temperaturen, die Härteprüfung, technologische Prüfungen, physikalische Prüfungen, festigkeitstheoretische Untersuchungen und Sonderprüfverfahren. Neu hinzugekommen sind die Prüfungen von Schweißungen und von Draht und Drahtseilen. Das ausgezeichnete, von zahlreichen Fachleuten mitbearbeitete Werk kann auch dem analytischen Chemiker, der einschlägige Prüfungen durchzuführen oder zu beaufsichtigen hat, als Ratgeber sehr empfohlen werden. A. Kurtenacker

H. Schumann, *Metallographie.* 374 Seiten mit 698 Bildern. Fachbuchverlag Leipzig 1955. Preis 30,— DM.

Das vorliegende Werk ist für einen heterogenen Leserkreis geschrieben: Fachschüler, Laboranten, Metallurgen, Gießerei-Ingenieure usw. Durch sorgfältige Stoffauswahl, weitgehenden Verzicht auf theoretische Erörterungen, dafür aber sehr anschauliche Erläuterung der Zustandsdiagramme und Gefügebilder erreicht der Verfasser, auch den weniger Vorgebildeten mit dem Grundwissen der Metallographie bekannt zu machen. Zum weiteren Studium wird auf die im Anhang zusammengestellten Handbücher verwiesen. Im einzelnen werden in dem Buch behandelt die Apparaturen und Methoden der Metallographie (thermische Analyse, Herstellung von Metallschliffen, Ätzverfahren, der kristalline Aufbau der Metalle und Legierungen, Röntgenmethoden, Härtemessung, Zugversuch usw.), die einfachen Zustandsdiagramme (Zwei- und Dreistoffsysteme) und die Metallographie der technischen Legierungen. Unter diesen nehmen naturgemäß Eisen und die Stähle (Kohlenstoff- und legierte Stähle) den größten Raum ein. Entsprechend kürzer werden die Legierungen von Kupfer, Zink, Aluminium, Magnesium und die Weißmetalle behandelt. Der Anhang enthält u. a. zahlreiche Rezepte für Ätzmittel und ein Verzeichnis der einschlägigen Normblätter. Die vielen sehr guten Abbildungen unterstützen wirksam die Ausführungen im Text. Das Werk kann auch dem analytischen Chemiker als Einführung in die Metallographie empfohlen werden.

F. Ritter, *Korrosionstabellen nichtmetallischer Werkstoffe, geordnet nach angreifenden Stoffen.* IV, 232 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1956. Preis Ganzleinen 35,— DM.

In ähnlicher Weise wie in den Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe[1] hat der Verfasser nun auch das Korrosionsverhalten nichtmetallischer Werkstoffe übersichtlich dargelegt. Während aber bei den metallischen Werkstoffen zahlenmäßige Angaben über den Korrosionsangriff für die Bewertung der Werkstoffe oft von großer Bedeutung sind, haben Zahlen bei den nichtmetallischen Werkstoffen kaum einen Sinn, zumal ja die Werkstoffe vielfach nur sehr unvollkommen definiert sind. Der Verfasser beschränkt sich deshalb für die Kennzeichnung der Korrosion unter Angabe der Bezugstemperatur auf die Begriffe „beständig", „bedingt beständig" und „unbeständig". Die Tabellen sind nach den über 400 angreifenden Stoffen alphabetisch geordnet. In vielen Fällen sind die chemischen Formeln, die Schmelzpunkte, die Siedepunkte und bei Lösungen die Konzentrationen der angreifenden Stoffe mitgeteilt. Die weit über 100 berücksichtigten Werkstoffe gehören sehr verschiedenen Gruppen an. [Kohlenstoff (Graphit), SiO_2-haltige Stoffe (Glas, Quarz, Natursteine, zementhaltige Baustoffe, keramische Stoffe, Email usw.), gummiartige Stoffe (natürliche und künstliche Kautschuke), Kunstharze, Cellulose, Holz, säurefeste Kitte u. a.] In sorgfältiger und mühevoller Arbeit hat der Verfasser in dem Werk eine Fülle von Material zusammengetragen. Das Buch wird jedem, der mit der Werkstoffauswahl oder der Werkstoffuntersuchung zu tun hat, wertvolle Hilfe leisten.

M. Hess, *Anstrichmängel und Anstrichschäden. Ihre Ursachen und Verhütung.* 2. verbesserte und wesentlich erweiterte Auflage. XVI, 516 Seiten mit 112 Abbildungen. Berliner Union GmbH, Stuttgart 1954. Preis Ganzleinen 75,— DM.

Der Verfasser, der über eine jahrzehntelange Erfahrung auf dem Gebiete der Anstrichtechnologie verfügt, gibt in den 124 Kapiteln des vorliegenden Werkes eine erschöpfende Übersicht über die sehr verschiedenartigen Mängel, die bei Anstrichen vorkommen können. Jeweils werden auch die Ursachen der Mängel und die Möglichkeiten der Abhilfe kurz und klar besprochen. Ein sehr ausführliches Stichwortverzeichnis und ein Autorenregister erleichtert das Auffinden der gesuchten Hinweise. Das Werk, das auch schon in einer englischen, einer amerikanischen und einer französischen Ausgabe erschienen ist, hat für die Erzeuger und Verbraucher der Anstrichstoffe großen Wert. Es wird auch dem Chemiker bei einschlägigen Untersuchungen ein zuverlässiger Ratgeber sein. W. Gottwald

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie. Seifen und Waschmittel. Definitionen, Untersuchungsmethoden und Anforderungen. 2., stark veränderte und erweiterte Auflage. 139 Seiten. Verlag Hans Huber, Bern und Stuttgart 1955. Preis Ganzleinen 12,— sFr/DM.

In dem vorliegenden Büchlein geben anerkannte Fachleute der schweizerischen Industrie und Wissenschaft dem Leser in knapper, sehr klarer und auch drucktechnisch erfreulich übersichtlicher Form einen umfassenden Überblick über die maßgebenden Methoden zur Analyse und Beurteilung der Waschmittel. Unter den Analysenmethoden der Seifen und seifenhaltigen Waschmittel sind auch erstmalig die Untersuchungsmethoden für die immer wichtiger werdende Gruppe der Phosphate bei Berücksichtigung der neuesten Literatur zusammengestellt. Neben den Analysenmethoden, die den größten Teil des zur Verfügung stehenden Raumes einnehmen, enthält das Büchlein ein Kapitel mit klaren Definitionen für die verschiedenen Waschmittel, ferner ein ausführliches Kapitel über Gebrauchsprüfungen, eine zum Teil tabellarische Zusammenstellung der Anforderungen an die verschiedenen Waschmittel, schließlich Tabellen mit wichtigen Kennzahlen und ein ausführliches Register. Das Büchlein kann bestens empfohlen werden.

[1] Vgl. diese **Z. 112**, 58 (1938).

H. M. Ulrich, *Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe.* In vier Bänden. *Erster Band: Vorarbeiten und allgemeine Methoden. Feuchtigkeitsbestimmung. Qualitative und quantitative Faseranalyse. Anhang: Röntgenographische Faseruntersuchung.* XVIII, 330 Seiten mit 69 Textabbildungen. Springer-Verlag, Wien 1954. Preis Ganzleinen 54,— DM, Subskriptionspreis Ganzleinen 43,— DM.

Das umfangreiche Gebiet der textilchemischen Untersuchungen soll in dem vorliegenden, auf 4 Bände aufgeteilten Werk ausführlich so behandelt werden, daß der Benutzer einen vollständigen Überblick über alle heute bekannten Methoden einschließlich der weniger benutzten und bisher nicht überprüften Verfahren erhält. Untersuchungsmaterial sind alle bekannten Natur- und Kunstfasern. Physikalische (mechanische) Prüfmethoden werden nur berücksichtigt, wenn sie in Einzelfällen als Ergänzung der chemischen Methoden notwendig sind. Der vorliegende erste Band befaßt sich mit den grundlegenden Verfahren. Nach kurzen Angaben über das Wägen der Fasern werden die Methoden der Trocknung, der Mikroskopie, der Reinigung der Fasern (Entfernung von Ölen, Seifen, Schlichtauflagen, Appraturen und Färbungen), sowie die mechanischen Prüfmethoden behandelt. Es folgt ein ausführliches Kapitel über die Bestimmung des Feuchtigkeits-(Wasser-)gehaltes der Textilfasern. Den größten Teil des ersten Bandes beanspruchen die Methoden der qualitativen und quantitativen Faseranalyse. Sie werden durch kurze Angaben über die röntgenographischen Verfahren ergänzt. Alle Kapitel enthalten ausführliche zusammengefaßte Literaturverzeichnisse, außerdem wird an vielen Stellen im Text auf weitere Originalliteratur hingewiesen, die bis in die letzte Zeit berücksichtigt ist. Das von einem erfahrenen Fachmann auf dem Gebiet der Textilfaseruntersuchung verfaßte Werk ist ein sehr wertvoller Ratgeber für die Laboratoriumsarbeit. A. Kurtenacker

Luft. *Zur Bestimmung von Stickoxyden* auf Grund der Farbreaktion mit α-Naphthylamin- und Sulfanilsäure bemerken B. A. Sosnovski und P. M. Marner[1], daß das wie üblich bereitete Reagens für einen Gehalt an Stickoxyden von 0,1 Vol% und mehr keine genauen Ergebnisse liefert. Richtige Werte werden erhalten, wenn die Menge des α-Naphthylamins im Reagens auf 0,5 g erhöht und zur Lösung der Komponenten α-Naphthylamin und Sulfanilsäure 30%ige Essigsäure verwendet wird. — Das Maximum der Färbung tritt in Abhängigkeit vom Stickoxydgehalt in verschiedenen Zeiten ein (bei 0,01% NO in 30 min, bei 0,05—0,1% NO in 15 min). Das Maximum ist nicht länger als 5 min beständig, weshalb die colorimetrische Bestimmung sofort nach Ablauf der entsprechenden Zeit vorzunehmen ist. W. Böhm

M. Jambrich, A. Pikler und G. Klokner[2] beschreiben sehr eingehend einen von ihnen entwickelten Apparat zur automatischen Bestimmung und laufenden automatischen Kontrolle des Schwefelkohlenstoffgehaltes in der Atmosphäre von Arbeitsräumen der Kunstseidefabriken. Der Schwefelkohlenstoff wird in der Lösung eines sekundären Amins [$NH(C_2H_5)_2$] in Gegenwart von Kupferacetat absorbiert und das entstandene Kupferdiäthyldithiocarbaminat wird photocolorimetriert. Anwesender Schwefelwasserstoff wird zuvor durch Absorption in alkalischer Arsenitlösung entfernt. Der Bestimmungsapparat besteht aus dem Absorptionsteil mit der Gaszuströmung, dem Strömungsmesser der Absorptions- und Meßküvette und den notwendigen Vorrats- und Meßgefäßen für die Absorptionslösung, aus den Absperrhähnen, Waschflaschen usw., ferner aus dem elektrischen Teil mit den Zeitschaltern für die einzelnen Aufgaben des Apparates (Gasentnahme, Messung, Zu-

[1] Zarodskaja Laborat. **22**, 1302 (1956) [Russisch].

[2] Chem. Zvesti **10**, 468—475 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Hochsch. Bratislava (ČSR).

und Abfluß der Absorptionslösung usw.) und schließlich aus dem Meßteil mit Colorimeter, Selenzelle, passendem Filter, Glühlampe, Galvanometer. Die Einzelheiten der Apparatur werden im Original an Hand von schematischen Abbildungen erläutert. A. KURTENACKER

Tetrachlorkohlenstoff und Äthylendichlorid können nach Angaben von H. K. HESELTINE[1] in Cyclohexan über einen Konzentrationsbereich von 0,4 bis 20 mg/ml mit einem Fehler von ± 1—2% ultrarotspektrometrisch bestimmt werden. Man benutzt dazu die Absorptionsbanden bei 12,7 μ (CCl_4) und 13,9 μ ($C_2H_4Cl_2$), die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Soll der Gehalt der Atmosphäre an diesen beiden Substanzen bestimmt werden (10—500 mg/l), dann ist der Probenahme als hauptsächlicher Fehlerquelle besonderes Augenmerk zuzuwenden. Verf. empfiehlt zur Probenahme das Gefäß (Abb. 1) von 200 ml Inhalt. Man pipettiert in seinen unteren Teil 5 ml Cyclohexan und setzt dann den mit Vakuumfett versehenen Hahnverschluß auf. Danach kühlt man den unteren Gefäßansatz in einer Aceton-Kohlensäuremischung, bis das Cyclohexan völlig erstarrt ist. Nunmehr evakuiert man auf 2—4 mm Hg und verschließt das Gefäß. Vor der Probenahme muß das Gefäß die Temperatur der Umgebung annehmen. Die Temperatur ist zu notieren, damit bei der Berechnung des angesaugten Probenvolumens der Cyclohexandampfdruck berücksichtigt werden kann. Nach kurzem Umschwenken des wieder verschlossenen Gefäßes ist das in der angesaugten Luftprobe enthaltene CCl_4 und $C_2H_4Cl_2$ im Cyclohexan gelöst. Diese Lösung ist sehr haltbar und kann deshalb zu beliebiger Zeit in der oben beschriebenen Weise analysiert werden. — Verf. führt die optischen Messungen mit einem Grubb Parsons S3A-Doppelstrahl. spektrometer mit NaCl-Optik bei Schichtdicken von 0,05 bis 2 mm aus. H. SPECKER

Abb. 1. Gefäß zur Probenahme von Luft nach HESELTINE

Die Bestimmung von Epichlorhydrin in der Luft führen J. W. DANIEL und J. C. GAGE[2] durch, indem sie mit Perjodsäure zu Formaldehyd oxydieren. In frischen Lösungen erfolgt die Reaktion zu 77%, nach genügender Alterung (Umwandlung zum Glykol) zu 100%. Dann reduziert man die überschüssige Perjodsäure durch Natriumarsenit und bestimmt den gebildeten Formaldehyd nach T. NASH[3] durch Reaktion mit Ammoniak und Acetylaceton, wobei gelb gefärbtes 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin entsteht. Diese Färbung vergleicht man entweder visuell mit verschieden konzentrierten K_2CrO_4-Lösungen, oder man mißt die optische Dichte in einem photoelektrischen Colorimeter bei 412 mμ gegen eine in gleicher Weise bereitete Blindprobe. Die Auswertung geschieht mit Hilfe einer Eichkurve. Zur Bestimmung von etwa 10 mg Epichlorhydrin je Kubikmeter ist die Verarbeitung einer 2-Liter-Probe erforderlich. Für hygienische Untersuchungen ist die Alterung der Epichlorhydrinlösung vor der Oxydation durch längeres Stehen bzw. 1stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad nicht erforderlich, da ein Korrekturfaktor von 20% den Anforderungen genügend gerecht wird. — *Arbeitsweise.* Man leitet eine 2-Liter-

[1] Chem. and Ind. **1956**, 910—911. Pest Infestation Lab., D.S.I.R., Slough, Bucks. (England).

[2] Analyst **81**, 594—598 (1956). Imp. Chem. Ind. Ltd., Industr. Hygiene Res. Labor., The Frythe, Welwyn, Herts. (England).

[3] Biochemic. J. **55**, 416 (1953); vgl. auch diese Z. **141**, 156 (1954).

Probe durch ein mit 8 ml Wasser gefülltes Absorptionsgefäß mit einer Geschwindigkeit von 0,5 Liter/min, füllt auf 10 ml mit Wasser auf und erhitzt nach Zugabe von 1 ml 0,1 m Perjodsäurelösung 20 min auf dem Wasserbad. Dann reduziert man mit 2 ml 0,5 m Natriumarsenitlösung, versetzt mit 2 ml Reagenslösung (25 g NH_4CH_3COO + 3 ml Eisessig + 0,2 ml doppelt destilliertes Acetylaceton, auf 100 ml mit Wasser verdünnt), erhitzt 3 min und füllt nach dem Abkühlen auf 15 ml auf. Zur visuellen Auswertung vergleicht man die Färbung mit 1—5 ml Anteilen 0,1 n K_2CrO_4-Lösung, die jeweils auf 15 ml aufgefüllt sind. 1 ml 0,1 n K_2CrO_4-Lösung entspricht 20 μg Epichlorhydrin. Für genauere Anforderungen wertet man die Färbung in einem photoelektrischen Colorimeter durch Messung der optischen Dichte bei 412 mμ aus und vergleicht mit einer Eichkurve. Hildegard Pluskal

V. C. Shore und M. Katz[1] berichten über den UV-spektrophotometrischen Nachweis von *Pyren, Fluoranthen, Benz[a]anthracen, Chrysen und Benz[e]pyren* in der Luft industrieller Gebiete (Windsor-Detroit). Man extrahiert zunächst die Probe der aus der Luft filtrierten Schwebstoffe (etwa 2 g) mit Chloroform, verdampft das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand mit Cyclohexan auf. Bei der chromatographischen Analyse auf Aluminiumoxyd lassen sich vier Zonen erkennen: Die erste ist farblos und zeigt sehr schwache blaue Fluorescenz, die zweite ist ebenfalls farblos mit starker blauer Fluorescenz, die dritte ist gelb mit grüner Fluorescenz und die vierte an der Spitze der Säule ist dunkelbraun. Dann wird mit Cyclohexan oder Cyclohexan-Benzol (1:1) eluiert und das Eluat in 50—100 Fraktionen gesammelt. Die ersten Fraktionen enthalten substituierte Benzole, die nicht identifiziert werden konnten. Dann erscheint das Pyren, anschließend das Fluoranthen und Benz[a]anthracen. Hierauf folgt das Chrysen, das allerdings nicht leicht vom Benz[a]anthracen getrennt werden kann. Die letzten Fraktionen enthalten Benz[e]pyren und wahrscheinlich Benz[a]pyren. Alkylderivate dieser Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden. Die UR-Spektren ergaben die Anwesenheit von Aldehyden, Ketonen, Estern und Carbonsäuren. Diese Spektren entsprechen ganz denen, die in der Atmosphäre anderer Industriestädte gefunden worden sind. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der behandelten Verbindungen. H. Specker

Wasser. *Die flammenphotometrische Kaliumbestimmung in Mineralwässern* durch Messung der Intensität der Kaliumlinie bei 768 mμ kann nach Untersuchungen von Y. Mashiko und Y. Kanroji[2] verbessert werden, wenn man die Untersuchungslösung von allen Anionen befreit, die die Intensität dieser Linie beeinflussen, z. B. von Phosphat oder Sulfat. Die Verfasser haben dazu einen Anionenaustauscher (Amberlite IRA-410) in der Chloridform mit Erfolg verwenden können. Die nur noch Chlorionen enthaltende Lösung wird durch Zusatz von Kochsalzlösung auf einen definierten Natriumionengehalt gebracht (0,5 g im Liter) und der Flammenphotometrie unterworfen. Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen stören diese Methode nicht. K. Brodersen

Die gravimetrische Bestimmung von Kalium in Seewasser als Kaliumtetraphenyloborat kann nach K. F. Sporek[3] ohne vorhergehende Abtrennung mit einer mittleren Abweichung von $< 1\%$ durchgeführt werden. — *Arbeitsweise.* Man versetzt genau 50 g Seewasser mit 3 ml konz. Salzsäure, läßt 15 min in Eiswasser stehen, versetzt mit 30 ml eisgekühlter 1%iger Natriumtetraphenyloboratlösung (mit Natronlauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein versetzt) und läßt einige weitere Minuten

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1399—1402 (1956). Defence Res. Chemical Labs., Ottawa (Canada).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 689—693 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Hot Spring Res. Center, Tokyo (Japan).

[3] Analyst **81**, 540—543 (1956). Plant Protection Ltd., Yalding, Kent (England).

in Eis stehen. Dann filtriert man durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht mit einer bei 20° C gesättigten Lösung von K-Tetraphenyloborat und trocknet 30 min bei 110—120° C; der Umrechnungsfaktor auf Kalium ist 0,1091.

Die Bestimmung von Calcium in Regenwasser wird von I. Davies und G. Hopkinson[1] durch Titration mit Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA)-Lösung oder nach einer flammenphotometrischen Methode durchgeführt. Die nach der Standardmethode kontrollierten Werte liegen zwischen 0,3 und 3 tons je Quadratmeile. Die Abweichungen von der Standardmethode betragen einige Prozente. — *ÄDTA-Methode.* Man dampft eine angemessene Menge Regenwasser auf 100 ml ein, versetzt mit 2 ml 4n Natronlauge, 1 ml 0,3%iger KCN-Lösung und etwa 0,2 g Murexidindicator und titriert mit 0,02n ÄDTA-Lösung. — *Flammenphotometrische Methode.* Für die flammenphotometrische Bestimmung stellt man sich als Eichflüssigkeit eine Lösung von 20 ppm Ca durch Auflösen von 0,5 g $CaCO_3$, 0,08 g NH_4Cl, 0,13 g NaCl, 0,02 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 1 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Wasser her. 1 ml dieser Lösung wird nochmals auf 100 ml mit Wasser verdünnt.

Hildegard Pluskal

Zur Bestimmung von Selen in Abwässern trennen D. N. Fogg und N. T. Wilkinson[2] es zunächst durch Destillation mit Bromwasserstoffsäure und Brom aus schwefelsaurer Lösung ab, reduzieren anschließend mit Ascorbinsäure und vergleichen die Trübung mit Trübungen bekannter Selenmengen. Durch Ascorbinsäure wird das überschüssige Brom und das Selen reduziert und zwar zu einer rosa gefärbten kolloidalen Form, wodurch gut reproduzierbare Werte erzielt werden. Zur Zerstörung organischer Substanzen muß beim nassen Aufschluß mit Salpeter- und Schwefelsäure etwas Überchlorsäure zugesetzt werden. — *Ausführung.* Man säuert ein passendes Volumen des zu untersuchenden Abwassers mit Salpetersäure (D 1,42) an, gibt 5 ml Überschuß hinzu, versetzt mit 1 ml 60%iger Überchlorsäure und engt auf etwa 10 ml ein. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ml Schwefelsäure (D 1,84) hinzu und erhitzt, bis weiße Dämpfe entweichen. Gegebenenfalls wird noch einmal mit 1 ml Salpetersäure abgeraucht. Dann erhitzt man noch zweimal unter Zusatz von je 10 ml Wasser bis zum Auftreten weißer Nebel, gibt 50 ml der mittleren Fraktion destillierter Bromwasserstoffsäure, 6 ml einer Bromlösung (197 ml Bromwasserstoffsäure + 3 ml Brom) und 25 ml Schwefelsäure hinzu, destilliert 80 ml in eine Vorlage, die 4 ml des HBr-Br_2-Gemisches enthält, und füllt mit Wasser im Meßkolben auf 100 ml auf. Man titriert in 5 ml dieser Lösung die freie Säure, indem man mit 100 ml Wasser versetzt, das Brom verkocht, wobei das Volumen aber nicht kleiner als 50 ml werden darf, und mit 1 n Natronlauge gegen Methylorange titriert. — Zu Standardlösungen mit 0—0,00025 g Se (siehe unten) gibt man so viel Bromwasserstoffsäure, daß der Gehalt daran ebenso groß ist, wie in der titrierten Probelösung, verdünnt auf 50 ml, versetzt jede Lösung mit 0,4 g Ascorbinsäure und vergleicht nach 30 min die Trübung der Probe mit den Trübungen in den Standardsubstanzen. — Zur Darstellung der Selenstandardlösung löst man 1,405 g SeO_2 in H_2O, gibt 80 ml destillierte Bromwasserstoffsäure hinzu und verdünnt zum Liter. 100 ml dieser Lösung versetzt man mit 10 ml Bromwasserstoffsäure und verdünnt wieder zum Liter. 1 ml enthält 0,0001 g Se. G. Denk

Die Bestimmung von Kupfer in Legierungen kann nach O. P. Platonova und G. M. Zaiceva[3] rasch und sehr genau durch potentiometrische Titration mit

---

[1] Analyst **81**, 551—553 (1956). Central Electricity Authority, London.

[2] Analyst **81**, 525—531 (1956). Imperial Chemical Industries Ltd., Winnington, Northwich, Cheshire (England).

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 165—166 (1956) [Russisch].

einer Salicylaldoximlösung an einem Platin-Wolfram-Bimetallelektrodenpaar bei p_H 4,5—6,5 erfolgen. Fe^{3+} bildet in essigsaurer Lösung einen löslichen Eisensalicylatkomplex, jedoch erst nach dem Ausfällen des Cu, also nach dem Potentialsprung. 1—2% Fe stören nicht, größere Mengen werden durch NaF-Zusatz unschädlich gemacht. Die Bestimmung dauert 15—20 min. Sulfat-, Chlorid-, Nitrat- und Acetationen stören nicht. — *Ausführung. Von Al- und Mg-Legierungen* löst man je nach dem Cu-Gehalt 0,25—1 g in einem möglichst kleinen Volumen Salzsäure (1:1) und oxydiert mit 6—8 Tr. Salpetersäure (1:1). Proben von *Messing* oder *Bronze* löst man in 20 ml Salpetersäure (1:1), *Cu-Al-Legierungen* in 20—30 ml Königswasser. Die Lösungen dampft man bis zur Syrupdicke ein, löst die ausgeschiedenen Salze in wenig heißem Wasser und verwendet zur Cu-Bestimmung die ganze Lösung oder einen entsprechenden aliquoten Teil. — *Zur Analyse von galvanischen Bädern* entnimmt man aus der verdünnten Lösung einen 0,01 bis 0,03 g Cu entsprechenden Teil und zerstört etwa vorhandene Cyanidkomplexe durch Eindampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Man fügt in allen Fällen zu der zur Titration bestimmten Lösung 15 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung und Kochsalz bis zur Sättigung zu, verdünnt gegebenenfalls mit destilliertem Wasser auf 120 ml und titriert mit einer 1%igen Salicylaldoximlösung bis zum Umschlagspotential. Diese Maßlösung bereitet man durch Lösen von 1 g Salicylaldoxim in 5 ml Alkohol und tropfenweisen Zusatz von 95 ml Wasser von 30° C. Der Titer der Lösung muß nicht gestellt werden, man kann ihn aus der Einwaage berechnen. Bei der *Analyse von Bleibronzen* wiegt man 5 g ein und entnimmt einen entsprechenden Teil mit einer Cu-Menge von 0,4 –0,04 g. Ein Niederschlag von Zinnsäure und Bleisulfat in der Lösung stört nicht. W. Böhm

Bestimmung von Eisen in Titanschwamm, Titanlegierungen oder Titanerzen. Die Bestimmung läßt sich schnell, genau und sogar automatisch nach folgender Methode von H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts[1] durchführen: Etwa 1 g der Probe (bei inhomogenen Proben mehr, bei hohen Eisengehalten weniger) wird im 200 ml-Becherglas mit 30 ml 5 m Schwefelsäure erhitzt und zur Auflösung 3—5 Std kurz unter dem Siedepunkt gehalten. Die Auflösung kann durch Zugabe von 10 ml 45%iger Fluoborsäure auf 15—20 min abgekürzt werden (allerdings ist dann die Analyse einer Blindprobe notwendig). Die schwefelsaure Probelösung wird dann mit 2 ml konz. Salzsäure und zur Oxydation des enthaltenen Eisens und Titans mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Lösung rosa gefärbt bleibt. Das überschüssige Permanganat wird mit 0,3 g Natriumazid zerstört. Nach reichlichem Verdünnen mit 4 m Schwefelsäure wird 5 min leicht gekocht, um Sauerstoff und etwa gelöstes Chlor zu vertreiben, man kühlt auf 75° C (im Wasserbad) ab und setzt 1—2 ml Leukomethylenblau zu (hergestellt durch Reduktion einer 0,02 m Methylenblaulösung in 2 m Salzsäure an Silber). In dieser Lösung wird durch Elektrolyse mit konstantem Strom Titan so lange reduziert, bis eine dem Fe^{III} äquivalente Menge entstanden ist. Als Generatorkathode dient hierbei ein Platindrahtnetz, das zuvor einige Stunden mit 100 m A vorpolarisiert ist in einer Lösung, die 20 mg Ti^{IV} je ml 4 m Schwefelsäure und 1 ml Methylenblaulösung je 150 ml enthält (Erhöhung der Wasserstoffüberspannung um 0,2 V). Die Platindrahtanode in 0,1 m Schwefelsäure ist durch ein Diaphragma getrennt. Der Endpunkt dieser coulometrischen Titration wird an der Reduktion des Methylenblaus spektralphotometrisch nach dem Verfahren der gleichen Autoren[2] bei 665 mμ ermittelt. Durch eine genau beschriebene Zusatzschaltung ist ermöglicht, daß die Titration automatisch ge-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1412—1416 (1956). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[2] Malmstadt, H. V., und Ch. B. Roberts: Analyt. Chemistry **27**, 741 (1955); vgl. diese Z. **149**, 205 (1956).

startet werden kann; sie wird auch bei Entfärben automatisch gestoppt vermittels des Sargent-Malmstadt-Titrators, in dem die 2. Ableitung der Absorptionskurve den Schaltimpuls auslöst[1]. Gehalte von 0,03—20% und mehr Fe werden in 35 min Gesamtdauer der Analyse genau erfaßt. Bei einem Gehalt von 3% Fe beträgt der Absolutfehler 0,003%. 5—10% Co, Ni, W, Cr, Mn, Mg, Zr, Sn oder Al sind ohne Einfluß auf das Resultat. Mo muß durch Fällung als Sulfid entfernt werden. Eine Arbeitsmethode hierfür ist ebenfalls angegeben. K. Cruse

Über die polarographische Bestimmung von Niob und Wolfram in Legierungen berichten S. S. Muchina und A. A. Tichonowa[2]. Mo stört die W-Bestimmung nicht, wenn es in kleinerer Menge als W vorliegt. Tantal gibt unter den Reduktionsbedingungen des Niob keine Stufe, Ti, Cr, Si, Fe und andere können durch Kaliumcarbonatschmelze abgetrennt werden. Nb und W werden in 10 n Salzsäurelösung in Gegenwart von Komplexbildnern (Citronensäure oder Äthylendiamintetraacetat) beim Reduktionspotential —0,28 V für Nb und —0,42 bis —0,44 V für W bestimmt. Die Methode eignet sich für Nb-Gehalte von 0,25% aufwärts in Gegenwart der 5fachen W-Menge in *Legierungen auf Chrom-, Eisen-, Nickel- und Kobaltbasis.* — *Analysengang.* Man löst 1 g Stahl in 40 ml Salzsäure (1:1) unter tropfenweisem Zusatz von konz. Salpetersäure, dampft zur Trockne, nimmt mit 10 ml Salzsäure (D 1,19) auf, dampft wieder ein und wiederholt diese Operation. Zum trockenen Rückstand gibt man 200 ml 2%ige Salzsäure, filtriert nach Lösung der Fe-Salze durch ein Papierfilter, wäscht den Niederschlag mit 1%iger Salzsäure und zweimal mit Wasser und verascht anschließend im Platintiegel. Dann wird mit 4—5 g Kaliumcarbonat geschmolzen, die Schmelze mit 60 ml heißem Wasser ausgelaugt, der Tiegel abgespült und die alkalische Lösung auf 100 ml aufgefüllt. Man filtriert 10 ml in ein Becherglas, dampft auf 5 ml ein, gibt 0,2 ml einer 50%igen Natrium- oder Kaliumcitratlösung und 30 ml Salzsäure (D 1,19) hinzu und bringt das Ganze in einen 50 ml-Meßkolben. Man setzt 5 Tr. 0,5%igen Tischlerleim hinzu, füllt mit Salzsäure bis zur Marke auf, leitet 15—20 min Stickstoff durch und polarographiert. W. Böhm

Bestimmung von Silicium in Wolframlegierungen und Ferrowolfram. M. V. Babaev[3] stellt bei einer Überprüfung der Phosphorsäure-Schwefelsäuremethode von E. F. Penkova und P. Ja. Jakovlev[4] fest, daß diese Methode stark schwankende und stets zu niedrige Siliciumwerte liefert. Die nach dem Lösen der Legierung gebildete Kieselsäure reagiert nämlich mit der in der Lösung entstandenen Metaphosphorsäure und wird löslich. Schwefelsäure begünstigt unter gewissen Bedingungen (hohe Temperatur, bestimmte Konzentration) die Bildung der Metaphosphorsäure; Wolframsäure wirkt nicht unter Bildung löslicher Verbindungen auf Kieselsäure ein. W. Böhm

Phosphorbestimmung in wolfram-, titan- und niobhaltigen Legierungen. Für die photocolorimetrische Bestimmung der kleinen Phosphorgehalte (0,02—0,04%) reduziert E. I. Nikitina[5] den Phosphormolybdänkomplex mit Thioharnstoff bei p_H 0,8—0,85; in schwefelsaurem Medium ist die Farbe beständiger als in salzsaurem. Das Maximum der blauen Färbung tritt nach 20 min auf und ist 10 min

[1] Malmstadt, H. V., und Ch. B. Roberts: Analyt. Chemistry **28**, 1408 (1956); Sargent, E. H.: Sci. Apparatus and Methods **7**, 2 (1955); vgl. diese Z. **156**, 362 (1957).

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 1154—1156 (1956) [Russisch].

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 1294—1296 (1956) [Russisch]. Werk für Ferrolegierungen, Tscheljabinsk (UdSSR).

[4] Zavodskaja Laborat. **16**, 12, 1495 (1950); vgl. diese Z. **140**, 220 (1953).

[5] Zavodskaja Laborat. **22**, 1027—1030 (1956) [Russisch].

haltbar. — *Analysengang. In Gegenwart von Ti.* Man löst 1 g Legierung in 30 ml Königswasser, versetzt mit 3 ml Flußsäure (ausreichend für 10% Ti), schüttelt 2 min lang kräftig, setzt 2 g Borsäure zu, schüttelt wiederum gut und füllt auf 100 ml auf. 10 ml dieser Lösung werden in einen 50 ml-Maßkolben filtriert. Man tropft Ammoniaklösung bis zum Ausfällen von $Fe(OH)_3$ zu, löst den ausgefallenen Niederschlag wieder mit einigen Tropfen Schwefelsäure (1 : 5) und fügt dann einen Überschuß von 4—5 ml Schwefelsäure (1 : 5) zu. Nach dem Zusatz von 1 ml 1%iger Kupfersulfatlösung und 10 ml 10%iger Thioharnstofflösung wird gut durchgeschüttelt, worauf man tropfenweise 4 ml einer 5%igen Ammonmolybdatlösung zugibt. Nach 20 min wird auf 50 ml aufgefüllt und die Intensität der blauen Farbe mit einem Photocolorimeter unter Verwendung eines Grünfilters gemessen. — *In Gegenwart von Nb* muß man zur Stabilisierung des F-Nb-Komplexes nach Zusatz von HF und Borsäure auf 70 ml verdünnen und 30 min auf 70° C erhitzen, worauf man wie oben verfährt. — *In Gegenwart von W* wird nach dem Lösen in Königswasser zur Trockne gedampft und der Rückstand unter Erwärmen mit 15 ml Salpetersäure aufgenommen. Zur Bindung kleiner noch in Lösung befindlicher WO_3-Mengen werden 30 Tropfen Flußsäure zugesetzt und danach wird wie oben verfahren. — *In Gegenwart von W und Nb* ist mehr HF zuzusetzen, gewöhnlich 5 ml, worauf man die Lösung zwecks vollständiger Hydrolyse der Wolframsäure 30 min erhitzt und wie oben fortfährt. — *In Gegenwart von Ti und W* dampft man nicht ein, sondern gibt 5 min nach dem Zusatz der Flußsäure 5 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zu und verfährt weiter wie oben. — *In Gegenwart von W, Ti und Nb* wird ebenfalls mit HF und H_2O_2 gearbeitet. — *Vanadium* kann mit Thioharnstoff zu V^{+4} reduziert werden und bildet dann keine Verbindung mit Ammoniummolybdat. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn nur HF als Komplexbildner verwendet wird und der Vanadiumgehalt kleiner als 2% ist. W. Böhm

Für die colorimetrische Bestimmung kleiner Aluminiummengen in Chrom-Nickel- und in Magnesiumlegierungen verwenden V. I. Kuznecov und R. B. Golubcova[1] das bereits früher beschriebene Reagens *Arsenazo*[2]. Nach Entfernung von Cr, Ni und der Hauptmenge Fe durch Elektrolyse an einer Hg-Kathode werden das restliche Fe samt Ti und Zr mit Kupferron gefällt. Nach Zerstörung des Kupferronrestes im Filtrat wird colorimetriert. Die Methode ermöglicht die Bestimmung von noch 0,001% Al in Legierungen. — *Arbeitsweise.* 0,1 g der Legierung löst man in einem Quarzgefäß unter Erwärmen in 3 ml Salzsäure und 1 ml Salpetersäure, verdampft mit 1 ml konz. Schwefelsäure bis zur Bildung von Schwefelsäuredämpfen, nimmt den Rückstand mit 20 ml Wasser auf und filtriert etwa abgeschiedene Wolfram- oder Niobsäure ab. Die klare Lösung wird an einer Hg-Kathode mit der Stromstärke von 4—5 A/cm² und der Spannung von 4—5 V elektrolysiert (20 bis 25 min). Die Vollständigkeit der Ni-Abscheidung verfolgt man durch Tüpfeln mit Dimethylglyoxim. Ohne den Strom zu unterbrechen, überführt man in einen 50 oder 100 ml-Meßkolben, den man mit Wasser auffüllt. Bei Abwesenheit von Ti, Zr und Nb entnimmt man einen Teil, der 5—10 μg Al enthält und colorimetriert nach vorheriger Entfernung der überschüssigen Säure (siehe unten). Andernfalls bringt man einen aliquoten Teil in ein 50 ml-Becherglas, gibt einige Tropfen 6%iger wäßriger Kupferronlösung zur vollständigen Ausfällung der genannten Elemente zu und filtriert nach 20 min durch ein mit Waschflüssigkeit benetztes Filter (100 ml Wasser, 0,1 ml 6%ige wäßrige Kupferronlösung und 1 ml konzentrierte Schwefelsäure), und spült dreimal mit der Waschflüssigkeit nach. Die Filtrate werden in

[1] Zavodskaja Laborat **22**, 161—162 (1956) [Russisch].

[2] Kuznecov, V. I., u. Mitarb.: Zavodskaja Laborat. **21**, 12 (1955); **22**, 406 (1956); vgl. diese Z. **154**, 361 (1957).

einem Quarzgefäß durch Abrauchen mit Salpetersäure von organischer Substanz befreit, der HNO_3-Überschuß wird mit Schwefelsäure verjagt. Zum Rückstand gibt man 1 ml Wasser und 1 ml Salzsäure (D 1,10), überführt die Flüssigkeit in ein graduiertes Colorimetergefäß und neutralisiert sorgfältig mit Ammoniakflüssigkeit (1:1) bis zur Rotfärbung und dann mit 1 Tr. Salzsäure (D 1,10) bis zur Wiederblaufärbung von Kongopapier. Spuren Fe werden durch 1 Tr. 5%-iger Ascorbinsäurelösung reduziert, die auch der Vergleichslösung zugesetzt wird. In der so vorbereiteten Lösung bestimmt man Al nach der Skalenmethode mit Arsenazo, wie früher beschrieben. — *Al-Bestimmung in Mg-Legierungen.* Vorhandenes Mg und Zn reagieren unter den Bedingungen der Al-Bestimmung nicht mit Arsenazo, Cu stört in geringen Mengen nicht, der Einfluß von Fe wird durch Ascorbinsäure beseitigt. Die Einwaage (ungefähr 0,05 g in Abhängigkeit vom Al-Gehalt) löst man in 4 ml Salzsäure (D 1,10), erhitzt die Lösung, oxydiert mit 2 Tr. Salpetersäure (D 1,40), dampft bis fast zur Trockne, löst in siedendem Wasser und füllt die klare Lösung in einem Maßkolben auf 100 ml auf, dem man einen entsprechenden Teil entnimmt. Bei Gegenwart geringer Fe-Mengen gibt man 1 Tr. einer 5%igen Ascorbinsäurelösung zu. Anwesendes Ti und Zr trennt man mit Kupferron ab. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Reaktion von Al mit Arsenazo müssen, besonders bei kleinem Al-Gehalt, die Verunreinigungen der Reagentien, der Gefäße usw. beachtet werden. Wasser und Säure sind aus einem Gerät mit Quarzkühler zu destillieren. Um das Herauslösen von Al zu verringern, sind verwendete Glasgeräte zu Beginn 8—10 Std mit 1—2%iger Salzsäure auszukochen. Zweckmäßiger sind Quarzgefäße. Die Analysendauer nach der Skalenmethode beträgt 10—20 min. W. Böhm

Zur Bestimmung von Mangan, Cer und Chrom in Aluminium- und Eisenlegierungen oder Cer-Mischmetall haben J. J. Lingane und D. G. Davis[1] folgende oxydimetrische Methode mit Silber(II)-oxyd angegeben: Mn^{II}, Ce^{III} und Cr^{III} werden in 2 bis 5 m Salpetersäure leicht und unverzüglich durch AgO (in der Kälte) zu MnO_4^-, Ce^{4+} bzw. $Cr_2O_7^{2-}$ oxydiert. Wird überschüssiges AgO nach Verdünnen mit 1 m Schwefelsäure durch Erwärmen zerstört (Reduktion des AgO durch Wasser), so können Mn, Ce oder Cr in üblicher Weise z. B. mit Fe(II)-Lösung titriert werden. Die Zerstörung des AgO-Überschusses erübrigt sich, wenn potentiometrisch an der Platinelektrode gearbeitet wird: Etwa 50 ml der Probelösung (in 2—5 m Salpertersäure) werden mit AgO in geringem Überschuß versetzt, man verdünnt mit 1 m Schwefelsäure auf etwa 150 ml und potentiometriert direkt. Die Titrationskurve zeigt dann zwei Äquivalenzpunkte an, den für die AgO-Reduktion und den zweiten für Mn, Ce oder Cr. Eine Genauigkeit von $\pm$ 0,2% ist ohne weiteres erreichbar. Für 5 mVal Mn, Ce oder Cr reichen 0,5 g AgO aus. Nicht zu große Cl-Gehalte stören nicht. Vanadium muß in den fünfwertigen Zustand übergeführt werden. Versuche zur analogen Bestimmung von Tl und Co schlugen fehl. — Das Verfahren kann mit sehr gutem Erfolg zur Bestimmung von Mn und Cr in Aluminium- und Eisenlegierungen und von Ce im „Mischmetall" (Cer mit anderen Seltenen Erden) verwendet werden. K. Cruse

Ein spanloses Verfahren zur Phosphorbestimmung in Legierungen (in niedrig legierten Stählen) beschreiben N. A. Tananaev und I. A. Korobova[2]. Man löst direkt von der Oberfläche des Objekts in einigen Tropfen HNO_3, wäscht nach, reinigt die Oberfläche, erhitzt im Reagensglas zwecks Zerstörung der Carbide und Entfernung der N-Oxyde, setzt 3—4 Tropfen 1%iger $KMnO_4$-Lösung hinzu, siedet

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 201—206 (1956). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 916—917 (1956) [Russisch]. Uraler Polytechn. Kirow-Inst.

bis zur Ausscheidung des MnO_2, das mit 1 –2 Tropfen $NaNO_2$- oder H_2O_2-Lösung durch $^1/_2$—1 min Sieden reduziert wird, dann werden 3—4 ml Wasser und 1 ml Molybdat-Vanadatgemisch (s. u.) zugesetzt und colorimetriert. Der Phosphor geht gleichmäßig in Lösung. Beleganalysen weisen Übereinstimmung mit dem nach dem üblichen volumetrischen Verfahren bestimmten Phosphor nach. — Molybdat-Vanadatgemisch: 0,3 g NH_4-Vanadat in 50—60 ml heißem Wasser werden mit 2,5 ml HNO_3 (D 1,2) versetzt und auf 100 ml verdünnt; 10 g NH_4-Molybdat werden in 90 ml dest. Wasser gelöst, gekühlt und auf 100 ml aufgefüllt; nach dem Vermischen wird die intensiv gelbe Lösung mit 80 ml HNO_3 (1 : 1) versetzt (um die Intensität der Färbung zu mindern). A. v. Wilpert

Boden-, Düngemittel- und Pflanzenanalysen. *Eine automatische Pipette* mit Pipettiervorrichtung (Abb. 1) wird von H. Schweizer[1] zu Serienanalysen entwickelt. Die Pipette eignet sich auch sehr gut zum Pipettieren von Flüssigkeiten, die über einem Bodensatz bzw. Niederschlag stehen, ohne daß ein Aufwirbeln der festen Teile auftritt, ferner zum Pipettieren von Getränken, Milch usw. Das Füllen erfolgt durch Ansaugen am seitlichen Ansatzrohr, wobei das Luftloch mit dem Finger der bedienenden Hand geschlossen wird. Durch Drehung der Pipette um etwa 45° wird der Füllvorgang unterbrochen, indem eine unten geschliffene KPG-Glaswelle (⌀ 10 mm), welche durch das zugehörige KPG-Rohr geführt wird (fetten ist überflüssig), auf den Überlauf (Marke), bestehend aus einem höchstens 5 mm langen oben geschliffenen Capillarrohr, gepreßt wird (äußerer ⌀ des Capillarrohrs 6—8 mm, innerer ⌀ 1,2—2,5 mm). Die benötigten Messingteile, Wellenhalter mit seitlichen Nocken und Hebeansatz, sowie Glocke mit Führungsschlitzen sind mit Picein mit der Glaswelle bzw. dem Pipettenkörper verbunden. Der Wellenhalter wird durch das Federgehäuse geführt, welches mit dem Pipettenhalter verbunden wird. Das Entleeren der Pipette (sie ist auf Auslauf geeicht) geschieht bei offenem Luftloch durch Rückwärtsdrehen in die Ausgangslage, wodurch die Glaswelle wieder gehoben wird (um etwa 1 cm). Die Auslaufzeiten können sehr kurz bemessen werden, ohne wesentliche Beeinträchtigung der Genauigkeit. Zum Vorspülen der Pipette schleust man eine größere Menge der neuen Lösung durch oder läßt durch ein- bis zweimaliges kurzes Eintauchen je einige Milliliter Flüssigkeit durchsprudeln. Die Pipette ist an einen um eine Säule drehbaren Arm montiert, an dem sie vertikal verschoben werden kann. Pipetten anderer Größen sind an getrennten Armen montiert. Die verschiedenen Arme sind unabhängig voneinander um die Säule drehbar. Die Ansaugleitungen sind über einen Mehrweghahn mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. K. Machner

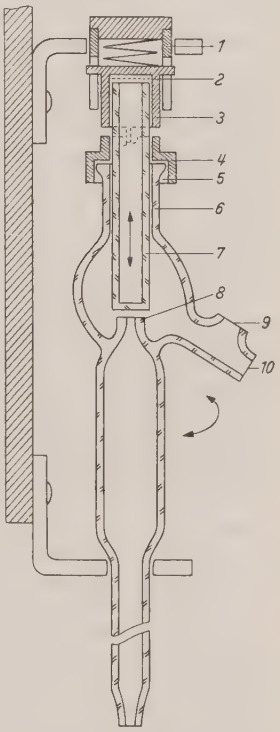


Abb. 1. Automatische Pipette nach Schweizer. *1* Federgehäuse mit seitlichen Führungsschlitzen; *2* Picein; *3* Wellenhalter mit seitlichen Nocken und Hebeansatz; *4* Glocke mit Führungsschlitzen; *5* Picein; *6* KPG-Hülse; *7* KPG-Welle; *8* Capillarrohr; *9* Luftloch; *10* Anschluß zur Wasserstrahlpumpe

[1] Chimia **10**, 194—195 (1956). Landwirtsch. Vers.-Anst. Zürich-Oerlikon (Schweiz).

Kaliumbestimmung in Düngemitteln. H. R. Allen[1] berichtet, daß sich das Verfahren von C. H. Perrin[2] bei mehrjährigem Gebrauch mit gewissen Abänderungen sehr gut bewährt habe. Die Abänderungen bestehen vornehmlich darin, daß das Eindampfen der Lösung in 250 ml-Erlenmeyer-Kolben auf einer Heizplatte statt in Kjeldahl-Kolben vorgenommen wird. Um ein Stoßen der Flüssigkeit zu verhindern, wird von dem Zeitpunkt an, wo Salzkristallisation eintritt, während des Weitererhitzens auf der Heizplatte mechanisch geschüttelt. Der hierfür entwickelte Schüttelapparat ist beschrieben und abgebildet. A. Kurtenacker

M. Shionoya und C. Asano[3] haben die Kaliumbestimmung in Düngemitteln *flammenphotometrisch* mit dem Lange-Flammenphotometer durchgeführt und bezüglich der Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Sicherheit mit der amtlichen Analysenmethode verglichen. Die Untersuchungen sind an derselben Probe in verschiedenen Laboratorien durchgeführt worden. Die Ergebnisse zeigen, daß die flammenphotometrische Methode zu kleine Werte liefert, wenn mehr als 0,2 ml Salzsäure in 100 ml Lösung sind. Dieser Effekt kann aber verringert werden, wenn mit Ammoniak neutralisiert wird. Außerdem schlagen die Verff. vor, durch Zugabe von Citronensäure, die keinen Einfluß auf das Ergebnis hat, zu verhindern, daß bei basischen Düngemitteln Schwierigkeiten beim Fällen von Calciumcarbonat auftreten. Die gesamte Standardabweichung wird in ihre verschiedenen Komponenten aufgeteilt: die Reproduzierbarkeit der Messung an einer Probenlösung, den Vorbereitungsfehler, die Abweichungen, die zwischen Messungen an verschiedenen Tagen, sowie Bearbeitern und Laboratorien auftreten. Der letzte Anteil ist der größte. Der Fehler über alle diese Variationsmöglichkeiten beträgt bei der flammenphotometrischen Methode 0,06%, während die Fehler der amtlichen Analysenmethode 0,20% bzw. 0,21% betragen. F. Rosendahl

Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen Zink in Böden, pflanzlichen und tierischen Substanzen sowie in Düngemitteln wird von K. Scharrer und H. Munk[4] unter Verwendung des bereits früher von O. Svoboda und W. Prodinger[5] zur Zinkbestimmung in reinen Lösungen empfohlenen Indo-oxins als Reagens photometrisch durchgeführt. Es bilden sich Mischfarben zwischen dem Rotviolett des reinen Indo-oxins und dem Blau des Zinkkomplexes. Mit Hilfe von Dithizon wird das Zink vorher von allen störenden Elementen [z. B. Eisen(II), -(III) und Blei] abgetrennt. — *Arbeitsweise. Pufferlösung* (p_H 5,5—6,0). [300 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ + 10 ml Eisessig + 30 g Citronensäure werden in bidest. Wasser gelöst und auf 1000 ml verdünnt. Man extrahiert die erhaltene Lösung 5 min mit einer filtrierten 0,05%igen Dithizonlösung (1 g Dithizon in 2330 ml Toluol) zur Befreiung von Schwermetallspuren, filtriert und gibt zum Filtrat 30 ml Ammoniak (D 0,91)]. *Colorimetrische Bestimmung.* Die 1—80 μg Zn enthaltende Analysenlösung wird mit so viel Pufferlösung versetzt, daß ein p_H-Wert von mindestens 5,0 erreicht wird, und mit bidest. Wasser auf etwa 50 ml verdünnt. Man schüttelt 2 min kräftig mit 30 ml der 0,05%igen Dithizonlösung in Toluol, verwirft die wäßrige Phase, schüttelt die Toluolschicht 1 min mit 20 ml 1,0%iger Na_2S-Lösung (40 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ im Liter), verwirft auch hier die wäßrige Phase und wäscht zur Beseitigung von

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 889—891 (1956). Kentucky Agricult. Experiment Station, Lexington, Ky. (USA).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 650 (1953); vgl. auch diese Z. **131**, 69 (1950).

[3] Jap. Analyst **5**, 384—388 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Tokyo Fertilizer Inspection Office, Ministry of Agriculture and Forestry (Japan).

[4] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 24—42 (1956). Justus-Liebig-Hochsch. (Univ.), Gießen.

[5] Mikrochim. Acta **1954**, 122; vgl. diese Z. **144**, 136 (1955).

Na_2S 3mal mit je 15—20 ml bidest. Wasser nach. Zur jetzt vollkommen klaren Toluolschicht gibt man nun je nach dem geschätzten Zinkgehalt (an Hand der mehr oder weniger himbeerrot gefärbten Toluolphase zu erkennen) 20, 10 oder 6 ml 0,08 n Salzsäure hinzu und schüttelt 2 min kräftig. 5 ml der wäßrigen Phase versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml Phosphatpuffer (p_H 6,7) (73 g KH_2PO_4 + 12 g NaOH im Liter) und 4 ml Indo-oxinlösung (200 mg Indo-oxin in 1 l Äthanol gelöst und nach 14tägigem Stehen filtriert), füllt nach 30 min mit bidest. Wasser zur Marke auf und photometriert innerhalb 30 min bei 5 cm Schichtdicke (Gerät ELKO II; Filter I 66, 1). Die Blindwertbestimmung erfolgt in gleicher Weise. Zum Vergleich dient eine Lösung aus 5 ml 0,08 n Salzsäure, 5 ml Phosphatpuffer und 4 ml Indo-oxinlösung, die in einem 50 ml-Meßkolben nach 30 min mit bidest. Wasser zur Marke aufgefüllt wird. Das Aufstellen der Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Geräte werden zur Reinigung erst mit heißer verdünnter Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser und schließlich mit bidest. Wasser gespült. Diese Arbeitsvorschrift hat Gültigkeit für alle biologischen Substanzen, lediglich die Vorbereitung der Proben muß jeweils der Natur der Substanz angepaßt werden. Eine Veraschungsmethode auf nassem Wege mit Hilfe von Salpetersäure und Perchlorsäure eignet sich am besten zum Zerstören der organischen Substanz. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt der maximale Fehler ± 3,0%. — Zum Vergleich ist eine *polarographische Methode* ausgearbeitet worden, die einen Meßbereich von 2—20 μg Zn/ml mit einem Fehler von ± 5,0% umfaßt. Die Vergleichsanalysen haben gut übereinstimmende Werte. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung (mit 2—20 μg Zn) wird mit citronensäurehaltigem Acetatpuffer auf wenigstens p_H 5,0 gebracht und mit 30 ml 0,05%iger Dithizonlösung in Toluol ausgeschüttelt. Die Toluolschicht wird 3mal mit je 15—20 ml Wasser gewaschen und dann mit 10 ml 0,08 n Salzsäure ausgeschüttelt. Man trennt die wäßrige Schicht ab, wäscht die Toluolschicht 3 mal mit Wasser und verdampft die vereinigten wäßrigen Flüssigkeiten zur Trockne. Den Rückstand versetzt man mit 1 ml 0,1 n LiCl-Lösung und 1 Tr. 0,5%iger Gelatinelösung und polarographiert von — 0,7 V bis — 1,4 V. K. Machner

Zur Molybdänbestimmung in Böden haben F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bonza[1] das Verfahren von J. L. Grigg[2] insofern verbessert, als sie die durch Chrom und Vanadium bewirkten Störungen durch Zugabe von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) ausschalten. Die ÄDTA-Komplexe von Cr und V verbleiben beim Ausschütteln des Molybdäns in der wäßrigen Phase. Die durch Titan bewirkte Störung kann auf diesem Wege nicht beseitigt werden. Ti wird daher entsprechend der Arbeitsweise von Grigg mit Fluorid maskiert. — *Ausführung.* Man glüht 5 g der Bodenprobe zur Zerstörung der organischen Substanz 3 Std bei 450° C, bringt dann wie bei Grigg angegeben in Lösung und dampft mit Salzsäure zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in 5 ml konstant siedender Salzsäure und fügt 5 ml gesättigte NaF-Lösung sowie die zur Komplexbildung der Metalle hinreichende Menge 10%iger ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz) zu. Man erhitzt 10 min, verdünnt nach dem Abkühlen auf 45 ml, versetzt mit 3 ml des Gemisches Tetrachlorkohlenstoff-Amylalkohol (1:1), schüttelt einige Minuten zur Sättigung und verwirft die überschüssige organische Phase. Dann setzt man nacheinander unter jedesmaligem Schütteln 1 ml 40%ige KSCN-Lösung, 3 ml 40%ige $SnCl_2$-Lösung in Salzsäure (1 + 9) und 5 ml des CCl_4-Amylalkoholgemisches zu, schüttelt, trennt die Phasen, wäscht die organische Phase, befreit sie durch Filtrieren

[1] Inform. Quím. analít. **10**, 123—131 (1956). Facultad de Ciencias, Santiago de Compostela (Spanien).

[2] Analyst **78**, 470 (1953); vgl. diese Z. **144**, 234 (1955).

von Wasserresten und mißt schließlich bei 465 mμ. Ein Blindwert läuft parallel. Den Lösungen zur Aufstellung der Eichkurve setzt man passende Mengen $FeCl_3$-Lösung zu. IRMGARD PFITZER

Die Zusammensetzung von Mischungen verschiedener Weißpigmente mit etwa gleichen Weißgehalten, nämlich von Calciumcarbonat, Rutil, Anatas und Zinkoxyd, bestimmen G. HASHIZUME und Y. HAGINO[1] röntgenographisch aus den Intensitätsverhältnissen entsprechender DEBYE-SCHERRER-Reflexe. Im allgemeinen besteht innerhalb gewisser Mischungsbereiche eine lineare Beziehung zwischen dem Mengenverhältnis W_A/W_B der Mischungskomponenten A und B und dem Intensitätsverhältnis I_A/I_B der zugehörigen DEBYE-SCHERRER-Reflexe: $W_A/W_B = K^A{}_B \cdot I_A/I_B$. Bei den Intensitätsmessungen ist der Untergrund zu berücksichtigen. In der Tab. 1 sind die Lagen der bei den einzelnen Substanzpaaren vermessenen Reflexe nebst den zugehörigen Netzebenenabständen d und die jeweiligen Werte der Konstanten K verzeichnet, ebenso die Mischungsbereiche (Werte von W_A/W_B), innerhalb derer der oben erwähnte lineare Zusammenhang gefunden wurde.

Tabelle 1

A—B	$\Theta_A°$	d_A Å	$\Theta_B°$	d_B Å	K^A_B	Mischungsbereich
Rutil — Anatas	13,75	3,24	12,65	3,52	1,32	20 — 0,05
Rutil — Anatas	18,95	2,29	12,65	3,52	14,6	10 — 100
$CaCO_3$ — ZnO	14,7	3,04	17,15	2,61	0,63	0,3 — 3
Anatas — $CaCO_3$	12,65	3,52	14,7	3,04	0,59	0,3 — 6
Anatas — ZnO	12,65	3,52	17,15	2,61	0,37	0,5 — 4

Die Methode setzt eine hinreichende Feinkörnigkeit des Probenmaterials voraus. Sie liefert an Proben bekannter Zusammensetzung befriedigende Ergebnisse, auch bei der Bestimmung von Pigmenten in Gummi- und Polyvinylchloriderzeugnissen.

In analoger Weise untersuchen die Verff. die *Produkte der doppelten Umsetzung zwischen Kaliumchlorid und Natriumsulfat.* Dabei treten folgende fünf Phasen auf: KCl, K_2SO_4, NaCl, Na_2SO_4 und Glaserit ($K_3Na[SO_4]_2$). Es wird die Tatsache benutzt, daß in Mehrstoffsystemen A—B—C die Konstanten der Konzentrations-Intensitätsbeziehung (siehe oben) sich in einfacher Weise ineinander umrechnen lassen:

$$K^A_C = K^A_B \cdot K^B_C = K^A_B / K^C_B$$

In einzelnen Fällen treten wegen der Überlagerung mehrerer Reflexe Schwierigkeiten auf. Sie können unter Benutzung der für jede Komponente gültigen Beziehung $I_{\Theta_1} = S \cdot I_{\Theta_2}$ rechnerisch umgangen werden (S = Proportionalitätsfaktor). Für

Tabelle 2

A—B	$\Theta_A°$	d_A Å	$\Theta_B°$	d_B Å	K^A_B
KCl-Glaserit	20,4	2,21	22,2	2,04	0,28
KCl-K_2SO_4	20,4	2,21	21,75	2,08	0,13
KCl-NaCl.	20,4	2,21	22,8	1,99	0,76
KCl-Na_2SO_4.	20,4	2,21	17,0	2,64	0,25
NaCl-Glaserit	22,8	1,99	22,2	2,04	0,37
Na_2SO_4-NaCl	17,0	2,64	22,8	1,99	3,04

[1] Jap. Analyst 5, 205—211 (1956) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Central Res. Inst. of Industry, Hyogo Pref. (Japan).

die Intensität eines von denKomponenten A und B unter dem Ablenkungswinkel Θ_1 erzeugten „Mischreflexes" gilt demnach: $I_{A_1B(\Theta_1)} = I_{A(\Theta_1)} + I_{B(\Theta_1)} = I_{A(\Theta_1)} + S \cdot I_{B(\Theta_2)}$. Die zur Bestimmung der einzelnen Komponenten benutzten Reflexe und die Abstände der sie erzeugenden Netzebenen sowie die zugehörigen Konstanten sind in der Tab. 2 angegeben.

Die unter Benutzung dieser Werte ermittelten Zusammensetzungen stimmen mit chemischen Analysen weitgehend überein. H. Specker

4. Analyse von biologischem Material

Mikromanometrische Bestimmung der Atmungsgase im Plasma und Gesamtblut. D. A. Holaday und M. Verovsky[1] haben das Verfahren von S. Natelson[2] zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes im Plasma nachgeprüft und daraus eine Methode zur *Bestimmung von Sauerstoff und Kohlendioxyd im Gesamtblut* entwickelt. Grundlage der Verfahren ist die Vakuumextraktion und manometrische Messung nach D. D. van Slyke und J. M. Neill[3]. Zur Analyse genügen 0,03 ml Blut. Man mißt zunächst den Druck der aus der Blutprobe in ein kalibriertes Volumen (0,12 ml) extrahierten Gesamtgasmenge, absorbiert dann CO_2 mit Natronlauge, bringt wieder auf 0,12 ml und mißt den Druck und wiederholt dies nach Absorption von O_2 durch Dithionitlösung. Alle Operationen geschehen in Mikrogaspipetten unter Quecksilberverschluß; die Reagentien werden in mit Quecksilberverschluß versehenen Spritzen aufbewahrt. Die zahlreichen Einzelheiten, die bei der Durchführung der Bestimmungen zu beobachten sind, mögen im Original nachgelesen werden.

H. Carls

Ein Verfahren zum Harnsammeln für die Ammoniakbestimmung geben L. Goldstein, R. Richterich-van Baerle und E. H. Dearborn[4] an. Beim Sammeln des Harns von Versuchstieren in Stoffwechselkäfigen kommt es ohne und mit Konservierungsmitteln zum Ammoniakanstieg (innerhalb 48 Std bis zur 10fachen Menge) infolge bakterieller Ureasewirkung (auch wenn die Mikroorganismen abgestorben sind). Beschickt man die Sammelgefäße aber mit n-Salzsäure, so tritt innerhalb 24 Std keine Ammoniakvermehrung auf, wie vergleichende Versuche mit Meerschweinchen an Katheterharn und Sammelharn zeigen, bei denen Ammoniak mit der Mikrodiffusionsmethode bestimmt wurde. Ein geringer Ammoniakverlust durch Verdampfen auf dem Weg zum Sammelgefäß läßt sich nicht vermeiden. Bei einem Harn-p_H-Wert von 8,0 beträgt der Verlust $\sim 10\%$ und fällt auf 0% bei p_H 6,3. Im normalen Meerschweinchenharn finden sich 0,29—1,59 μMol NH_3/ml.

E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von Chlorid in biologischem Material (Liquor cerebrospinalis, Serum, Harn) verwendet V. Chmelař[5] eine Abänderung des komplexometrischen Bestimmungsverfahrens von H. Flaschka und F. Huditz[6]. Der von diesen Verff. benutzte Indicator Murexid wird durch Brenzcatechinviolett ersetzt, das einen schärferen Farbumschlag gibt. Man erhält genauere Werte als nach den Verfahren von Votoček oder Volhard. — *Chloridbestimmung in liquor cerebrospinalis.*

[1] J. Lab. clin. Med. **47**, 634—644 (1956). Presbyt. Hosp. u. Columbia Univ. New York, N. Y. (USA).

[2] Amer. J. clin. Pathol. **21**, 1153 (1951).

[3] J. biol. Chemistry **61**, 523 (1925); vgl. diese Z. **75**, 46 (1928).

[4] J. Lab. clin. Med. **48**, 324—328 (1956). Univ. School of Medic., Boston, Mass.

[5] Chem. Listy **50**, 1326—1327 (1956) [Tschechisch]. Militärmedizin. Akad., Hradec Králové (ČSR).

[6] Diese Z. **137**, 104 (1952/53).

Man versetzt in einem Zentrifugierröhrchen 0,2 ml Probe mit 2 ml 0,2%iger Salpetersäure und 0,5 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, schleudert den AgCl-Niederschlag ab und entfernt die klare, überstehende Flüssigkeit. Der Niederschlag wird zweimal mit 0,2%iger Salpetersäure gewaschen. Dann löst man ihn in 2 ml Ammoniaklösung (1:1), versetzt die Lösung mit etwa 50 mg Kaliumtetracyanonickelat[1], 3 ml 1 m NH_4Cl-Lösung und 3 Tr. 0,1%iger Brenzcatechinviolettlösung und titriert mit 0,002 m Äthylendiamintetraacetat(ÄDTA)-lösung bis zur hellvioletten Farbe. — *Bestimmung im Serum.* Man versetzt 0,4 ml Serum im Zentrifugierröhrchen mit 0,6 ml 1,65%iger Uranylacetatlösung, läßt 10 min stehen, verdünnt mit 3 ml Wasser und zentrifugiert den Eiweißniederschlag ab. Von der klaren überstehenden Flüssigkeit entnimmt man 2 ml, versetzt mit 2 Tr. 2 n Salpetersäure und 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, schleudert aus und behandelt den AgCl-Niederschlag wie beschrieben. — *Bestimmung im Urin.* Man versetzt 0,5 ml Urin mit 2 Tr. 2 n Salpetersäure und 2 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und verfährt weiter wie oben mit dem Unterschied, daß zur Titration 0,01 m ÄDTA-Lösung verwendet wird. Eiweiß muß nur entfernt werden (durch Aufkochen), wenn mehr als 30 mg-% davon zugegen sind.

A. Kurtenacker

Die Anwendung der katalytischen Mikrojodbestimmung auf biologisches Material behandelt F. Lachiver[2] im Zusammenhang mit früheren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand[3]. Es handelt sich um die Reaktion: $2Ce^{4+} + H_2AsO_3^- + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + H_2AsO_4^- + 2H^+$, die durch kleine Jodmengen katalysiert wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist eine Funktion der Jodmenge. Man photometriert nach 10, 20, 30 und 40 min und erhält so Werte, die bei $\sim 0{,}01\ \mu g$ Jod um $\pm 5\%$ streuen. Der ganze Prozeß einschließlich der Verbrennung der organischen Substanz durch Chromsäure-Schwefelsäure läuft in einem Spezialglasapparat ab, der in einer Zeichnung wiedergegeben ist. Die genauen und umfangreichen Vorschriften mögen im Original eingesehen werden.

E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von Serumeisen verwenden T. Peters, T. J. Giovanniello, L. Apt, J. F. Ross und A. P. Trakas[4] eine Modifikation des Verfahrens von R. E. Peterson[5]. Durch Zusatz eines Reduktionsmittels (Thioglykolsäure) gelingt die Bestimmung auch aus gefrorenen, ebenso aus trüben und gelben Serumproben. Als Reagens dient *Bathophenanthrolin* (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin), da der Extinktionskoeffizient seines Eisen(II)-komplexes mehr als doppelt so groß ist als der Koeffizient der Eisen(II)-komplexe mit Phenanthrolin oder Dipyridyl. Die Farbe entwickelt sich bei p_H 4,3 sofort, ist in 5 min vollständig und bleibt dann wenigstens 24 Std konstant. Unter p_H 2 erfolgt die Farbentwicklung langsam, über p_H 9 verblaßt die Farbe beim Stehen. Die Eichkurve ist bis etwa 0,6 μg Fe/ml eine Gerade. Die Bestimmungsgenauigkeit beträgt etwa $\pm$ 1 μg/100 ml. — *Ausführung.* Man versetzt 2 ml Serum oder Plasma (1 ml bei höherem Gehalt als 300 μg Fe/100 ml) mit 3,0 ml 0,2 n Salzsäure und 1 Tropfen 80%iger wäßriger Thioglykolsäurelösung, läßt 30 min bei Raumtemperatur stehen, fügt 1,0 ml 30%ige Trichloressigsäure zu, läßt bedeckt mit einem Paraffinfilm weitere 15—30 min stehen und zentrifugiert

---

[1] Diese Z. **137**, 104 (1952/53).

[2] Ann. pharmac. franç. **14**, 41—57 (1956). Lab. de Physiologie générale du Muséum, Paris.

[3] Lachiver, F., et J. Leloup: Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 1128 (1949); vgl. diese Z. **132**, 238 (1951). — Lachiver, F.: Ann. Chimie **10**, 92 (1955); vgl. diese Z. **148**, 275 (1956).

[4] J. Lab. clin. Med. **48**, 280—288 (1956). Veterans Admin. Hosp., Boston (USA).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1337 (1953); vgl. diese Z. **144**, 459 (1955).

dann. Zu 4,0 ml der überstehenden proteinfreien Lösung fügt man 0,5 ml gesätt. Natriumacetatlösung und 2,0 ml 0,02%iger Lösung von Bathophenanthrolin in Isopropanol-Isoamylalkoholgemisch (3 : 1) und mißt nach 10—15 min bei 535 mμ gegen einen Blindwert, der 2,0 ml Wasser an Stelle der Probe enthält. H. Carls

Zur Bestimmung der Serum-Eisenbindungskapazität sättigen T. Peters, T. J. Giovanniello, L. Apt, J. F. Ross und A. P. Trakas[1] Serum durch Zugabe eines Überschusses von Eisen(III)-ammoniumcitrat mit Eisen und entfernen das nicht gebundene ohne Verlust an proteingebundenem Eisen durch Behandeln mit geringen Mengen vom Anionenaustauscher Amberlite IRA 410 im Zentrifugenglas unter Zugabe von Veronalpuffer p_H 7,5. Nach Verdünnen und Abzentrifugieren des Amberlite ergibt die Fe-Bestimmung in einer Probe nach Abzug des Serum-Eisengehaltes die gesamte Serum-Eisenbindungskapazität. — *Reagentien*. Eisen(III)-ammoniumcitratlösung mit 0,050 mg/ml Fe wird durch Lösen von frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ in wenig Citronensäure, Neutralisieren mit Ammoniak bis p_H 6,5—7 und entsprechendes Verdünnen hergestellt; Amberlite IRA 410, Chloridform, eisenfrei, durch Suspension in Veronalpuffer auf p_H 7,5 gebracht, bei 95° C getrocknet. — *Methode*: 1,0 ml Serum oder heparinisiertes Plasma werden mit 0,1 ml Eisen(III)-ammoniumcitratlösung, nach 10 min mit 0,4 ml Amberlite IRA 410, nach weiteren 5—10 min mit 5 ml Veronalpuffer p_H 7,5 versetzt. Nach einigen min wird kurz zentrifugiert, worauf die Eisenbestimmung in 5 ml der überstehenden Flüssigkeit nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren durchgeführt wird. Bei 34 normalen Seren wurde eine Eisenbindungskapazität von durchschnittlich 333 μg/100 ml Fe gefunden. H. Carls

Über die Fehlerbreite verschiedener Blutzuckerbestimmungsmethoden berichtet E. Spode[2]. Verf. führte mit dem gleichen Untersuchungsmaterial zahlreiche Blutzuckerbestimmungen nach den Verfahren von Hagedorn-Jensen (I), Neuweiler (II) und Schmör (III) durch und berechnete die jeweilige Fehlerstreuung unter Benützung der X^2-Funktion nach der Methode von Gebelein und Heite[3]. Es ergab sich eine Fehlerstreuung s in mg-% für I: 5,1; für II: 3,6 und für III: 2,7. Bei der Durchführung der Bestimmungen nach I prüfte Verf. gleichzeitig die Leerwerte in mg-% (1. Zahl) und die Fehlerstreuung s in mg-% (2. Zahl) für verschiedenes Filtermaterial, wobei folgende Werte festgestellt wurden: Watte nach Bruns: 15,0; ± 2,8. Chemisch reine Verbandwatte: 13,4; ± 2,8. Filter 3S: 7,3; ± 2,5. Augenwatte: 7,1; ± 2,1. K. Söllner

Die Bestimmung der Fettsäurekomponenten im Hauttalg des menschlichen Unterarmes mit der Gas-Flüssigkeitchromatographie teilen A. T. James und V. R. Wheatley[4] mit. Der Talg wird mit der Acetonmethode gesammelt. Die Fettsäurefraktionen werden mit Methanol und Schwefelsäure verestert und der Gas-Flüssigkeitschromatographie nach A. T. James und A. J. P. Martin[5] unterworfen; die gleiche Behandlung erfahren auch die bromierten Ester. Die stationäre Phase besteht aus hochsiedendem Schmieröl; die Säule wird auf 197° C erhitzt. Wie Diagramme zeigen, lassen sich 29 verschiedene gesättigte, ungesättigte, unverzweigte und verzweigte, gerad- und ungeradzahlige Fettsäuren nachweisen und bestimmen. E. Müller, Würzburg

---

[1] J. Lab. clin. Med. **48**, 274—279 (1956).

[2] Röntgen- u. Laborat.-Praxis **9**, 262—264 (1956). Humboldt-Univ. Berlin.

[3] Statistische Urteilsbildung, 1. Aufl. Berlin: Springer 1951.

[4] Biochemic. J. **63**, 269—273 (1956). National Inst. Medic. Res. u. Medic. Coll. St. Bartholomew's Hosp. London.

[5] Biochemic. J. **63**, 114 (1956); vgl. diese Z. **154**, 439 (1957).

Die quantitative Papierchromatographie von Lipoiden wird von J. L. Gellerman und H. Schlenk[1] in einer kurzen Mitteilung beschrieben. Mit dieser Methode lassen sich Gemische von Fettsäuren mit 18 C-Atomen (Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure) sowie deren Methylester (auch der Stearinsäure) und Triglyceride, die ungesättigte Fettsäuren enthalten, mit einer Fehlerbreite von etwa $\pm$ 5%, bestimmen. Für gesättigte Di- und Triglyceride ist die Methode nicht direkt anwendbar. Die papierchromatographische Trennung erfolgt aufsteigend mit siliconisiertem Papier als stationärer Phase (Dow Corning 200 fluid on Whatman Nr. 1). Die Fettsäuren oder deren Ester werden während 16—20 Std bei 30° $\pm$ 1° C mit einem Gemisch aus wäßriger 88%iger Ameisensäure und 85%iger Essigsäure (1 : 1), die Triglyceride bei 24° $\pm$ 1° C mit einem Chloroform-Methanol-Gemisch (3 : 1) getrennt. Durch Joddämpfe, die mit ungesättigten Lipoiden reagieren, entstehen auf hellem Untergrund gelblichbraune Flecken. Die Papiere mit gesättigten Lipoiden werden mit α-Cyclodextrin (Cyclohexaamylose) besprüht. Dabei bilden sich mit den Lipoiden Einschlußverbindungen. Bei nachfolgender Behandlung mit Jod reagiert der α-Cyclodextrin-Komplex nicht mehr mit Joddämpfen, so daß weiße Flecke auf purpurfarbenem Untergrund sichtbar werden. Gesättigte Di- und Triglyceride reagieren nicht mit Cyclodextrin. Mit einem Densitometer wird die optische Dichte der braunen Flecke in blauem Licht (Filter 445 mμ) und die Durchlässigkeit der weißen Flecke auf purpurfarbenem Untergrund in grünem Licht (Filter 525 mμ) gemessen. Modellgemische werden mit den unbekannten Proben auf dem gleichen Papier chromatographiert und die Flächeninhalte der Absorptionskurven verglichen. Nach ein- oder zweimaliger Ermittlung der Komponenten in den Modellgemischen ist die lineare Interpolation möglich, um die Zusammensetzung des unbekannten Gemisches zu berechnen. H. Kathen

Über das Vorkommen und die Bestimmung von δ-Aminolävulinsäure und Porphobilinogen im Harn berichten D. Mauzerall und S. Granick[2]. δ-Aminolävulinsäure(δ-ALS) ist auch bei gesunden Menschen in geringen Mengen ($\sim$ 2,5 mg/24 Std, $\sim$ 20 μMol) ein normaler Harnbestandteil. Bei einem Fall von Porphyrie wurden 35—55 mg δ-ALS nachgewiesen. Die Säure ist bislang aus Mangel an einer geeigneten Bestimmungsmethode den Untersuchungen entgangen. Die Verff. kondensieren δ-ALS mit Acetylaceton zu einem Pyrrol und werten die mit einem modifizierten Ehrlichschen Reagens auftretende Farbe spektrophotometrisch aus. Porphobilinogen (PBG) bestimmen Verff. mit Ehrlichs Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd) in ähnlicher Weise. Sie finden im Harn bei Gesunden $\sim$ 1 mg/24 Std ($\sim$ 4 μ Mol) und 70—100 mg (310—440 μ Mol) bei Porphyrie. Vor der Bestimmung müssen die beiden Verbindungen von störenden Stoffen getrennt werden. Das geschieht bei PBG mit Dowex 2 und bei δ-ALS mit Dowex 50. Die ausführlichen methodischen Einzelheiten mögen im Original nachgelesen werden. Die Verff. geben dann noch die Darstellung von 2-Methyl-3-acetyl-4-(3-propionsäure)-pyrrol und 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-(3-propionsäure)-pyrrol an. Der Reaktionsmechanismus mit Ehrlichs Reagens wird eingehend diskutiert.

E. Müller

Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Phenobarbital (Phenylbarbitursäure) und Diphenylhydantoin im Blut beschreiben G. L. Plaa und Ch. H. Hine[3]. Dazu schüttelt man die Blutprobe zunächst bei p_H 8,5 mit einem Gemisch von Cyclohexan und n-Butanol (20 : 1) aus, wobei Diphenylhydantoin quantitativ, Phenobarbital zu etwa 10% in die organische Phase übergehen. Grundlagen der

[1] Experientia (Basel) **12**, 342—343 (1956). Univ. Austin, Minn. (USA).
[2] J. biol. Chemistry **219**, 435—446 (1956).
[3] J. Lab. clin. Med. **47**, 649—657 (1956). School Med. San Francisco, Calif.

Mengenbestimmungen bilden schließlich Messungen der UV-Absorption in den getrennten Phasen bei den Wellenlängen 260, 250, 240 und 235 mμ und den p_H-Werten 11 und 12,5. Wegen der Einzelheiten der Arbeitsweise muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Carls

Die Bestimmung von Glutathion in Blut und Geweben (Leber, Niere, Pankreas) wird von S. K. Bhattacharya, J. S. Robson und C. P. Stewart[1] nach einer Methode durchgeführt, wie sie ähnlich bereits von J. S. Dohan und G. E. Woodward[2] beschrieben wurde. Durch Einwirken eines Gemisches von Methylglyoxal und gereinigter Bäckerhefe als Enzymquelle auf die zu untersuchende Probe wird bei Anwesenheit von Glutathion Kohlendioxyd entwickelt, das in einem Warburg-Manometer gemessen wird. Die Gasentwicklung wird bei bestimmtem p_H-Wert durchgeführt. Nach diesem Verfahren läßt sich das in reduzierter Form vorliegende Glutathion (Glutathionsulfhydryl, GSH) erfassen. Um den Gesamtgehalt an Glutathion zu ermitteln, muß der oxydierte Anteil (Glutathiondisulfid GSSG) vor Ausführung der Bestimmung reduziert werden. Die Reduktion wird nach der von Dohan und Woodward[2] vorgeschriebenen Arbeitsweise in den vorbereiteten Blutfiltraten elektrolytisch durchgeführt (die untersuchten Gewebefiltrate von Ratten und Kaninchen enthielten keine meßbaren Mengen an Glutathiondisulfid). *Vorbereitung der Blut- und Gewebefiltrate:* Die Proteine werden mit 3%iger Sulfosalicylsäurelösung gefällt. Man fügt 1 Vol der mit Heparin versetzten Blutprobe unter ständigem Schütteln sehr langsam zu 4 Vol der 3%igen Sulfosalicylsäurelösung und schüttelt zur vollständigen Extraktion des Glutathions sehr sorgfältig. Bei Geweben wird eine geeignete Menge der Probe mit 5—7 ml 3%iger Sulfosalicylsäurelösung versetzt und wiederholt mit säuregewaschenem Sand in einem Glasmörser gemahlen. Die vereinigten Extrakte werden zur Marke aufgefüllt und filtriert. Der Glutathiongehalt der Blut- und Gewebefiltrate soll unter 0,2 mg/ml liegen. Zum Herstellen einer 33—36%igen Hefesuspension in Wasser suspendiert man 2—3 g acetongetrocknete Bäckerhefe[3] zwecks Entfernung von Glutathion unter kräftigem Schütteln in etwa 80 ml Wasser, zentrifugiert anschließend und verwirft die überstehende Flüssigkeit. Das Waschen der Hefe wird noch dreimal auf die beschriebene Weise wiederholt. (0,5 ml der so vorbereiteten 33—36%igen Hefesuspension erzeugen in Verbindung mit 0,2 ml 1%iger Methylglyoxallösung und 0,4 ml einer 0,2 m $NaHCO_3$-Lösung bei Gegenwart von 0,1 mg Gluthation in 20 min annähernd 200 μl Kohlendioxyd.) Zum Aufstellen einer Eichkurve werden aus reinem Glutathion durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser Stammlösungen angesetzt, die 0,05, 0,1 bzw. 0,2 mg Glutathion/ml enthalten. — *Ausführung der Glutathionbestimmung.* Die Hauptkammern der Manometerkolben werden mit der gewaschenen Hefesuspension, mit Methylglyoxal und Natriumhydrogencarbonatlösung beschickt. In die Seitenkugeln gibt man 0,5 ml der Glutathionstammlösungen bzw. die Blut- oder Gewebefiltrate und soviel 0,8 m $NaHCO_3$-Lösung, wie zur Neutralisation der Salicylsäure in den Filtraten erforderlich ist. (Die erforderliche Menge wird durch eine getrennt durchgeführte Titration gegen Methylorange als Indicator ermittelt.) Dann werden die Kolben an die Manometer angeschlossen und bei geöffneten Hähnen wird 4 min geschüttelt. Danach schließt man die Hähne und mißt die in einem Zeitraum von 20 min erzeugten CO_2-Mengen. Die ersten Ablesungen werden 5 min nach Schließen der Hähne gemacht, alle weiteren 5 min werden sie kontrolliert. — Nach der beschriebenen Methode lassen sich der Gesamtgehalt an Glutathion wie auch der Gehalt an GSH in Blut

[1] Biochemic. J. **60**, 696—702 (1955). Univ. und Royal Infirmary, Edinburgh.
[2] J. biol. Chemistry **129**, 393 (1939).
[3] Albert, R., E. Buchner und R. Rapp: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2376 (1902).

und Geweben zufriedenstellend ermitteln. In Blutfiltraten läßt sich GSH mit gleich guten Ergebnissen nach einem Verfahren von G. E. Woodward und E. G. Fry[1] jodometrisch bestimmen. K. Machner

Über eine einfache volumetrische Methode der Fibrinbestimmung berichtet F. H. Schulz[2]. Das Prinzip dieser Bestimmung beruht darauf, daß 1 ml eines Citratplasmas in einem Nissel-Röhrchen 10 min auf 56° C erhitzt und anschließend 10 min bei 2000 Umdrehungen in einer Urinzentrifuge zentrifugiert wird. Nach dem Zentrifugieren wird das ausgefallene Hitzefibrin als weißer Niederschlag in der Spitze des Nissel-Röhrchens sichtbar und die Höhe und damit die Menge des Hitzefibrins kann an den eingravierten Teilstrichen abgelesen werden.

A. Kurtenacker

Eine vereinfachte Methode der Anfärbung von Protein in Filtrierpapier teilt K. Simon[3] mit. — *Ausführung.* Nach Trocknung oder Fixierung in Äthanol bringt man die Papierstreifen mit den Eiweißflecken mindestens 12 Std in eine wäßrige Lösung, die im Liter 0,4 g Supracenviolett 3b (Bayer) und 40 g Trichloressigsäure enthält. Die Papiere dürfen sich nicht überlagern (Färbegestell). Man wäscht 1 min in Wasser und mindestens 1 min in ~ 0,5 n Salzsäure. Behandlung mit 5‰ Kaliumdichromatlösung in 0,001 n Schwefelsäure verstärkt den Kontrast nur wenig. Die Proteine sind dunkelviolett, das Papier (Whatman Nr. 1) nicht gefärbt. Lösungsmittel- und Pufferreste färben sich nicht an. Zur Eluierung sind die meisten organischen Lösungsmittel geeignet. Bei Auswertung direkt auf dem Papier trägt man die doppelte Menge Eiweiß auf wie bei Amidoschwarzfärbung.

E. Müller, Würzburg

Eine einfache spektrophotometrische Methode der Eiweißbestimmung teilt W. J. Waddell[4] mit. Während das Absorptionsmaximum der Eiweißkörper bei 280 mμ, das gewöhnlich benutzt wird, durch die aromatischen Aminosäuren bedingt ist und daher Schwankungen aufweist, sind die hier benutzten Absorptionen bei 215 und 225 mμ durch die Zahl der Peptidbindungen bedingt. Die Übereinstimmung mit Kjeldahl-Kontrollen ist recht gut, die mit der Biuretmethode befriedigend. Es lassen sich noch 5 μg Protein/ml bestimmen. — *Ausführung.* Man verdünnt normales Plasma 1 : 1000 und normale Cerebrospinalflüssigkeit 1 : 10 mit isotonischer Natriumchloridlösung. Überschreitet die Extinktion bei 215 mμ 1,5, muß weiter verdünnt werden. Man mißt bei 215 und 225 mμ gegen das Verdünnungsmittel als Blindwert. Man subtrahiert den Wert bei 225 mμ von dem bei 215 mμ: Differenz mal 144 = μg Protein/ml Verdünnung. — *Zur Albuminbestimmung im Plasma* gibt man nach G. R. Kingsley[5] 1 ml Plasma zu 15 ml einer Lösung von 225 g Natriumsulfat/l in einem Glasstopfenzentrifugenglas, mischt, setzt 6 ml Narkoseäther zu und zentrifugiert. Mit der Pipette entnimmt man unter dem Globulinniederschlag Flüssigkeit, verdünnt 1 : 50 und bestimmt das Albumin nach obigem Verfahren. Die Differenz ergibt das Globulin. Auf Pleuralflüssigkeit ist die Methode auch anwendbar, auf Harn wegen störender Substanzen dagegen nicht.

E. Müller

Papierelektrophorese als quantitative Methode. W. P. Jencks, M. R. Jetton und E. L. Durrum[6] haben kritisch die *Papierelektrophorese von Serumproteinen*

---

[1] J. biol. Chemistry **97**, 465 (1932).

[2] V. Kongreß Europ. Ges. Hämatol. **1956**, 800.

[3] Naturwissenschaften **43**, 352—353 (1956). Inst. G. Roussy, Villejuif (Frankreich).

[4] J. Lab. clin. Med. **48**, 311—314 (1956). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).

[5] J. biol. Chemistry **133**, 731 (1940).

[6] Biochemic. J. **60**, 205—215 (1955). Army Med. Serv. Grad. School, Washington, D. C. (USA).

auf die Verwendung als quantitative Methode geprüft und folgendes Verfahren als das beste beschrieben: 2,9×30 cm Streifen (Whatman 3 MM), mit Barbitursäurepufferlösung von p_H 8,6 (Ionenstärke 0,075) gesättigt, werden 15 min hängen gelassen[1], bevor oben 0,01 ml Serum aufgetragen wird. Mit 3—3,5 V/cm wird 16 Std elektrolysiert, anschließend horizontal bei 110—120° C 30 min getrocknet. Mit 0,01%igem Bromphenolblau (5 Vol-% Eisessig, 5% krist. Zinksulfat enthaltend) wird 16 Std bei Raumtemperatur gefärbt, im ganzen dreimal (5, 5 und 10 min) in 2%iger Essigsäure ohne Bewegen des Streifens gewaschen, schließlich auch 2 min in 2%iger Natriumacetatlösung (Trihydrat), die 10% Eisessig enthält. Der Streifen wird dann abgetupft und an den Enden gehalten 8—10 min bei 110—120° C getrocknet. Zur Elution werden die ausgeschnittenen Zonen 30 min mit 0,01 n Natronlauge behandelt. Innerhalb einer Std wird bei 590 mμ in 1 cm-Küvetten photometriert. Die Streifen werden auch direkt, durch Öl transparent gemacht, durchgemessen. — Die Färbemethode führt zu Werten, die der Konzentration linear proportional und gut reproduzierbar sind, wenn die Trocken- und Färbezeiten sorgfältig eingehalten werden. Die größten Fehlermöglichkeiten liegen beim Waschen des gefärbten Streifens und beim Einteilen in Zonen vor der Elution, obwohl die Schwanzbildung der Albuminzone nur einen Fehler von 3—5% des Albumingehaltes ausmacht. Ergebnisse nach beiden Auswerteverfahren für je 8 im Verlauf von 2 Wochen ausgeführte Analysen von 3 verschiedenen Sera und die mittleren Fehler werden angegeben.

Zur elektrophoretischen Untersuchung von Proteinen in Gel verwenden P. Grabar, W. W. Nowinski und B. D. Genereaux[2] an Stelle von Agar Pektin, das bei Raumtemperatur enzymatisch durch Pektinmethylesterase bei Gegenwart von Ca-Ionen geliert, so daß die Auflösung der Proteine im Gel ohne Erwärmen vorgenommen werden kann. Nach der Elektrophorese können die Zonen gefärbt oder ausgeschnitten und enzymatisch durch Hydrolyse mit Pektinase untersucht werden. Die Proteine werden durch keine von diesen Reaktionen verändert. Besonders günstig ist ein 0,2—0,34%iges Gel, in dem die Elektrophorese also einer solchen in reiner Pufferlösung sehr nahe kommt. — *Arbeitsvorschrift.* Zu 15 ml 2%iger Pektinlösung gibt man 10 ml 0,65 m $CaCl_2$-Lösung, 1 ml 0,1%ige Pektinesterase und 24 ml reinstes dest. Wasser, mischt und verdünnt mit einem gleichen Volumen Veronalpufferlösung (p_H 8,2, Ionenstärke 0,6). Dann wird die Platte 13×18 cm gegossen, die Löcher für die Substanzaufgabe (0,1 ml) werden durch Eisenstücke frei gehalten, die dann später mit einem Magneten herausgezogen werden. Beim Gießen eingelassene Papierstreifen stellen die Verbindung mit den Elektroden-Puffertrögen her. Man elektrolysiert dann 4—5 Std mit 170—200 V entspr. 18 Milliamp. Danach wird das Gel in einer Mischung von 250 ml 40%igem Äthanol mit 3 ml Eisessig fixiert und 6 Std mit Amidoschwarz gefärbt. Mit dem mit 40% Wasser verdünnten Äthanol-Eisessig-Gemisch wird nachgewaschen.

Rundfilterelektrophorese. N. C. Ganguli[3] hat eine neue sehr einfache *Vorrichtung zur Rundfilterelektrophorese* für die *Untersuchung von Serumproteinen* beschrieben. In Abb. 1 (S. 396) befindet sich das am Außenrand sternförmig zugeschnittene 21 cm Rundfilter (D) [vgl. auch Abb. 2 (S. 396)] zwischen zwei Petri-Schalen (B) von 16 cm Durchmesser gespannt. Die abwärts gebogenen Zungen tauchen in Pufferlösung in der Petri-Schale (A). Im Innern der Anordnung steht die kleine Petri-Schale (G) (9 cm Durchmesser), ebenfalls mit Pufferlösung gefüllt, die durch den Papier-

[1] Anordnung von F. G. Williams jr., E. G. Pickels und E. L. Durrum: Science (Lancaster, Pa) **121**, 829 (1955).

[2] Nature (London) **178**, 430—431 (1956). Univ. Galveston, Texas (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1499—1501 (1956). Univ. Coll. Sci., Technol., Calcutta.

stopfen (E) mit dem Rundfilter und gleichzeitig über die Elektrolytbrücke (F) mit der Kathode leitend verbunden ist. Proben werden 2 cm vom Zentrum entfernt aufgegeben. Bei 200 V (entspr. etwa 8 mA) wandert Albumin in 4 Std etwa 4 cm,

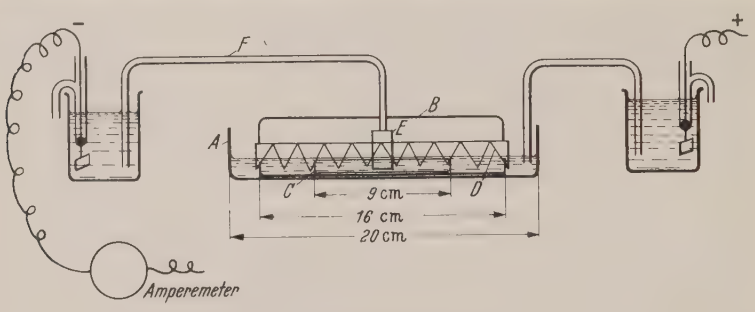


Abb. 1. Anordnung zur Rundfilterelektrophorese nach GANGULI

ohne Schwanzbildung, in ähnlich engen Kreissegmenten wie bei der Rundfilterchromatographie. Durch Zugabe von Bromphenolblau zur Veronalpufferlösung (p_H 8,6, Ionenstärke 0,05) kann die Wanderung der Zonen auch sichtbar verfolgt werden. Gefärbt wird am besten 30 min mit 0,1%iger Bromphenolblaulösung in Alkohol (mit Sublimat gesättigt); es wird 5 mal mit 0,5%iger Essigsäurelösung gewaschen. Vor und nach dem Färben und Waschen wird je 15 min bei 100° C getrocknet. Zwischen 8 und 10 mA Stromstärke ist die Beweglichkeit von Albumin fast konstant 0,006 mm je V und min.

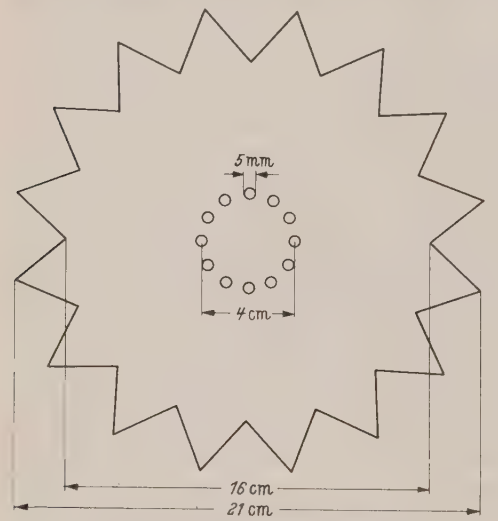


Abb. 2. V-förmig zugeschnittenes Rundfilter zur Elektrophorese nach GANGULI

Nach N. C. GANGULI[1] lassen sich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren auch *Aminosäuren* elektrophoretisch trennen. In Pufferlösung werden die $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen kreisförmig in 1 cm Abstand vom Zentrum des Filters aufgegeben und 1 Std mit 8 mA elektrolysiert. Nach dem Trocknen bei 100° C wird mit Ninhydrinlösung gekennzeichnet. *Threonin, Lysin und Arginin* werden bei p_H 3 oder 5 gut getrennt, *Cystin, Glycin und Alanin* jedoch nur bei einem p_H-Wert von 3.

Zur elektrophoretischen Analyse von Serumproben hat G. KEGELES[2] in Anlehnung an das Schlierenverfahren eine optische Analysenmethode angegeben und

[1] Naturwissenschaften **43**, 326—327 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1459—1463 (1956). Clark Univ., Worcester, Mass. (USA).

beschrieben, nach der unter Verwendung eines prismatischen Zelltroges Refraktogramme abgebildet werden, in denen eine Ordinate durch den Gradienten des Brechungsindexes ($dn/\alpha x$), die zweite durch den Unterschied des Brechungsindexes (n) gegen den einer Bezugslösung (n_0) gegeben ist (wozu zweckmäßig die reine Pufferlösung dient). Das Prinzip des Verfahrens ist ausführlich abgeleitet, die Bedeutung der verwendeten Näherungen für das Analysenresultat eingehend diskutiert. Das auf einem Spiegel abgebildete oder auch mittels passender Optik direkt sichtbare Kurvenbild läßt die Zahl der Zonen an Humanserum einwandfrei erkennen; die quantitative Auswertung kommt bezüglich der Genauigkeit der interferometrischen Analyse nach RAYLEIGH vollkommen gleich und ist zudem sehr viel rascher ausführbar. Das Verfahren läßt ohne weiteres auch die Bestimmung von Beweglichkeiten zu, wenn es zur TÖPLER-Schlierenmethode erweitert wird. Die kleine Meßzelle (0,35 cm² Querschnitt mit tang $\alpha = 1{,}33$) ermöglicht die Analyse mit 0,5 bis 2 ml Serum. Bei Auswertung mit einem Meßokular kann, wie bei der Schlierenmethode ein $\Delta n = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ noch bestimmt werden. K. CRUSE

Eine präparative Papierzonenelektrophorese von Eiweiß, eine photometrische Eiweißbestimmung, eine Bestimmung von eiweißgebundener Hexose und von Mucoprotein teilt J. GOA[1] mit. Die Methoden sind im Zuge einer längeren Arbeit über die Eiweißfraktionen normaler und pathologischer Sera ausgearbeitet worden. Die Apparatur, die genau beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert ist, entspricht den Apparaten mit nicht aufliegendem Papierstreifen. Auf Papierstreifen von 10×40 cm, die mit Barbituratpuffer p_H 8,6 getränkt sind, werden 0,2—0,6 ml Serum in einer Linie aufgetragen. Nach 7—8 Std ist bei 300 V in Albumin, α_1-, α_2-, β- und γ-Globulin aufgeteilt. Nach üblicher Testanfärbung schneidet man die Fraktionen heraus und eluiert sie in 25 ml-Erlenmeyer-Kölbchen mit 10 ml 0,01 n Natronlauge in 0,9%igem Natriumchlorid. Man kann die folgenden Bestimmungen gleich im Eluat anstellen, oder dialysiert gegen destilliertes Wasser und läßt Gefriertrocknung folgen. — *Eiweißbestimmung.* Es handelt sich um eine Modifikation der Mikrobiuretmethode von J. GOA[2]. — *Ausführung.* Für Gesamteiweiß verdünnt man Serum 1:100 mit 0,9%iger Kochsalzlösung und benutzt 0,5 bis 1,0 ml. Von der Albuminfraktion nimmt man 0,2—0,4 ml und von den übrigen Fraktionen 1,0—2,0 ml. Nach Verdünnen auf ~ 2 ml fällt man das Eiweiß mit 0,5 ml 5%iger (Gew./Vol.) Phosphorwolframsäure in 2 n Salzsäure. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, nach gutem Ablaufen des Überstandes bei umgekehrtem Zentrifugenglas in 4 ml einer Mischung von 20 Teilen 3%iger (Gew./Vol.) Natronlauge und 1 Teil BENEDICTS Kupfersulfatlösung für Glucose gelöst und bei 330 mμ gemessen. Ein Blindwert läuft mit. Der Eiweißgehalt ergibt durch Multiplikation der Extinktion E mit folgenden Faktoren: Albumin 2,5, α_1-α_2-Globulin 2,8, β-Globulin 2,7, γ-Globulin 2,9 und Gesamteiweiß 2,7. Der Fehler beträgt bei 0,40 bis 1,50 mg Protein $\pm$ 0,014 mg. Das für die Elektrophorese benutzte Eiweiß wird zu durchschnittlich 101% wiedergefunden. — *Eiweißgebundene Hexose.* Lösungen mit 2—6 mg Albumin, 0,15—0,5 mg α_1-, 0,2—0,8 mg α_2-, 0,3—1,2 mg β-, 0,5—2,0 mg γ-Globulin oder 1—3 mg Serumeiweiß werden mit Wasser auf 2—3 ml in 15 ml-Zentrifugengläsern (17,3 $\pm$ 0,1 mm äußerer ⌀, Länge ~ 110 mm) verdünnt. Je Milliliter Lösung fällt man mit 0,2 ml obiger Phosphorwolframsäurelösung, zentrifugiert, wäscht sorgfältig mit 5 ml 95%igem Äthanol, zentrifugiert, löst in einem Tropfen 5 n Natronlauge und setzt 2 ml Wasser zu. Im Eisbade fügt man 4 ml Anthronreagens (0,2 g Anthron in 100 ml 95%iger Schwefelsäure) unter ständigem Rühren tropfenweise zu. Eine grüne Farbe darf sich nicht bilden. Man

[1] Scand. J. clin. Invest. **7**, Suppl. 22, 5—55 (1955). Univ. Gothenburg (Schweden).
[2] Scand. J. Clin. a. Lab. Invest. **3**, 218 (1953).

erwärmt 7 ± 0,5 min im Wasserbad auf 92 ± 0,2° C und bringt die Röhrchen für wenige Minuten wieder ins Eisbad. Nach 15 min bei Raumtemperatur mißt man bei 620 mμ in der 1 cm-Küvette. Ein Blindwert aus 2 ml Wasser und 4 ml Anthron wird analog behandelt. Man fertigt eine Eichkurve mit einer Mischung äquimolarer Mengen reiner Galaktose und Mannose in Mengen von 25 und 50 μg an. Die Kurve ist bis zu 90—100 μg linear. — *Mucoprotein.* Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von R. J. Winzler, A. W. Devor, J. W. Mehl und I. M. Smyth[1]. — *Ausführung.* 1,5 ml Serum werden mit 1,5 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung verdünnt und mit 6 ml 0,7 m Perchlorsäure unter Rühren gefällt. Nach 10 min filtriert man durch Munktell 00-Filtrierpapier und fällt 6 ml des klaren Filtrates mit 1 ml obiger Phosphorwolframsäurelösung. Die übrige Behandlung ist wie bei Protein. Der Faktor ist hier 4,0. Der Fehler beträgt ± 10%. Außerdem bestimmt Verf. noch die Hexosamine nach einer Modifikation des Verfahrens von L. A. Elson und W. T. Morgan[2]. E. Müller, Würzburg

Die Polarographie von Eiweißstoffen, vor allem von Cystin und Cystein (etwa 10^{-5}—10^{-6} m) in Nickellösung hat E. Palečeк[3] eingehend untersucht. Die Verwendung von Nickellösung führt danach zu Abhängigkeiten, die von der Polarographie in Kobaltlösung nach R. Brdička[4] deutlich differenziert sind. Sowohl die Form der Stufen ist z. B. verschieden als auch insbesondere das Verhalten der Cystinwelle. Auch wird ein zwar spezifischer aber doch nur geringer Einfluß von Zusätzen verschiedener Aminosäuren bei Analyse in Nickellösung festgestellt. Der Einfluß von Aminosäuren ohne Sulfhydryl- bzw. Disulfidgruppen wird diskutiert, ebenso eine nicht auszuschließende Komplexbildung zwischen Eiweißstoff und Nickel. Für klinische Zwecke wird die Analyse in Kobalt- und in Nickellösung bzw. im Gemisch beider Lösungen empfohlen. Die Messungen sind in 0,1 m Ammoniakpufferlösung mit einem Gehalt von 10^{-3} m Ni ausgeführt. K. Cruse

Eine neue Methode der Fibrinogenbestimmung durch Invertseifentitration teilen W. Gräf und K. H. Kimbel[5] mit. Die Methode beruht auf der von F. P. Chinard[6] angegebenen Proteinbestimmung mit Invertseifen. Man kann entweder das ausgeflockte Fibrin bestimmen (I) oder durch Differenzverfahren aus Plasma und Serum das Fibrinogen ermitteln (II). Die Verfahren sind recht genau und beanspruchen sehr wenig Zeit. Für Verfahren II genügt 0,1 ml Plasma. I zeigt gegenüber der Kjeldahl-Bestimmung eine mittlere Abweichung von ± 0,015% und II gegenüber der gravimetrischen Bestimmung eine solche von ± 4,1%. — *Ausführung.* I. 2 ml Blut versetzt man mit einigen Körnchen Natriumcitrat und zentrifugiert 5 min bei 3000 U/min. 1 ml des Plasmas wird mit 30 ml einer isotonischen Lösung, die 8,5 g NaCl + 1,7 g $CaCl_2$/l enthält, versetzt und 30 min bei 37° C belassen. Der Fibrinschleier wird auf einen Glasstab aufgewickelt, gründlich mit Wasser gewaschen und in 1 ml 2 n Natronlauge gelöst, was etwa 10 min dauert, aber durch Erwärmen auf 37° C beschleunigt werden kann. Mit 0,9%iger Natriumchloridlösung wird auf 5 ml gebracht und der p_H-Wert mit Spezialindicatorpapier auf Übereinstimmung mit dem Eichkurvenansatz geprüft. Man titriert in 20—50 ml fassenden Gefäßen mit planem und gut durchsichtigem Boden und untergelegtem Millimeterpapier bis nur noch die cm-Teilung, nicht mehr aber die mm-Teilung

[1] J. clin. Invest. **27**, 609 (1948).

[2] Vgl. diese Z. **103**, 376 (1935); **105**, 303 (1936).

[3] Pharmazie **11**, 551—555 (1956). Univ. Brünn (Tschechoslowakei).

[4] Collect. czechoslov. chem. Commun. **5**, 112, 148, 238 (1933); Mikrochemie **15**, 167 (1934); vgl. diese Z. **96**, 207 (1933); **99**, 300 (1934); **107**, 381 (1936).

[5] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **304**, 273—278 (1956). Univ. Erlangen.

[6] J. biol. Chemistry **176**, 1439 (1948).

sicher zu erkennen ist. Als Maßlösung dient 0,1%ige Invertseifenlösung, die durch Verdünnen der handelsüblichen 10%igen Lösung hergestellt wird. Man benutzt 5 ml-Büretten mit 1/100-Teilung und titriert langsam mit abnehmender Geschwindigkeit. Zur Aufstellung der Eichkurve löst man 100 mg Fibrinogen „Behringwerke" in 10 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung, gibt 0,1—1 ml in 50 ml-Gläser, füllt mit Wasser auf 1 ml auf und verfährt wie oben beschrieben. Aus 2 Meßreihen stellt man die Eichkurve auf (p_H-Wert beachten, siehe oben!). — II. In eine Photometerküvette werden genau 4,9 ml 0,9%ige Natriumchloridlösung und genau 0,1 ml Plasma bzw. Serum einpipettiert. Nach Zusatz von 0,5 ml 2 n Natronlauge titriert man bis zum vorher festgelegten Zeigerausschlag eines lichtelektrischen Meßinstrumentes mit hoher Konstanz[1]. Zur Aufstellung der Eichkurve geht man hier von einer 0,1%igen Fibrinogenlösung aus und stellt eine Verdünnungsreihe von 0,1—1,0 mg Fibrinogen im Bereich der als Differenz zwischen Plasma und Serum zu erwartenden Konzentration her. (Auch hier ist auf Gleichheit des p_H-Wertes von Probe und Eichansatz zu achten!) Die Meßwerte zweier solcher Reihen ergeben die Eichkurve, in die man mit der Differenz aus Plasma- und Serumtitration eingeht. E. Müller, Würzburg

Fibrinogenbestimmung im Blutplasma. A. Hirsch und C. Cattaneo[2] haben eine große Zahl in der Literatur angegebene Verfahren zur Fibrinogenbestimmung kritisch geprüft und modifiziert. Sie finden folgende als geeignet und ziemlich gleichwertig, wobei sich die Auswahl der Methode nach den gegebenen Bedingungen richtet. — *Ausführung der Biuretmethode.* In Petri-Schälchen versetzt man 0,5 ml Plasma (Nüchternblut mit einigen Kriställchen Natriumcitrat, darf keine Hämolyse zeigen) mit 0,4 ml Phosphatpuffer p_H 6,3, (siehe unten) 0,6 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung und unter leichtem Bewegen mit 0,08 ml Thrombinlösung (siehe unten) und stellt nach der unten angegebenen Art das Fibrin dar. Dieses wird mit einem Glasstab ausgepreßt und für 3 min in einem Reagensglas mit 1 ml 10%iger Natronlauge + 0,5 ml Wasser in ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach dem Abkühlen setzt man 2 ml Biuretreagens nach Mizuta zu (siehe unten), läßt 15 min stehen, mißt dann bei 570 mμ (Spalt 0,1 mm) gegen einen Leerwert und berechnet nach einer Fibrinstandardeichkurve (siehe unten). — *Tyrosinmethode.* Das wie oben gewonnene Fibrin wird in 1 ml 10%iger Natronlauge 10 min in kochendem Wasserbad hydrolysiert. Nach dem Erkalten setzt man 7 ml Wasser, 3 ml 20%ige Natriumcarbonatlösung und 1 ml Reagens nach Folin-Ciocaltéu zu (siehe unten), versetzt nach 15 min 1 ml des Ansatzes mit 3 ml Wasser und mißt bei 650 mμ (Spalt 0,05 mm) gegen einen Leerwert. Die Berechnung erfolgt wie oben. — *Nessler-Methode.* Die Fibringewinnung erfolgt aus 0,2 ml Plasma, 0,16 ml Phosphatpuffer, 0,24 ml Natriumchloridlösung und 0,08 ml Thrombinlösung, sonst wie oben. Das mit dem Glasstab ausgedrückte Fibrin wird im Reagensglas mit 0,4 ml Säurelösung auf dem Mikrobrenner verascht. (Säurelösung: Eine Lösung von 1 g SeO_2 wasserfrei im 50 ml Wasser gießt man vorsichtig in 50 ml konz. Schwefelsäure und füllt nach Erkalten auf 100 ml mit Wasser auf.) Nach dem Abkühlen mischt man gut mit 5 ml Wasser, entnimmt 1 ml und versetzt mit 5 ml Wasser und 1 ml Nessler-Reagens. Nach 5 min wird bei 470 mμ (Spalt 0,26 mm) gegen einen Blindwert gemessen (Berechnung wie oben). — *Ninhydrinmethode.* Aus 0,4 ml Plasma + 0,32 ml Phosphatpuffer + 0,48 ml Natriumchloridlösung + 0,08 ml Thrombinlösung wird das Fibrin in üblicher Weise gewonnen und in einem bei 10 ml markierten Reagensglas in 1,5 ml einer Lösung aus 20 ml 0,1 n Natronlauge + 80 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung 30 min in kochendem Wasserbad hydrolysiert. Nach dem Erkalten

[1] Vgl. K. H. Kimbel und M. Amon: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **293**, 98 (1953).

[2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **304**, 53—64 (1956). Univ. Rom (Italien).

versetzt man mit 0,5 ml Natriumchloridlösung und 0,5 ml Ninhydrinreagens (siehe unten). Die Probe kommt 30 min in ein kochendes Wasserbad, wird nach Erkalten mit Wasser + n-Propanol (1:1) zur Marke aufgefüllt und 5 min bei 2000 U/min zentrifugiert. 2 ml davon werden mit 3 ml Wasser verdünnt und bei 570 mμ (Spalt 0,8 mm) gegen einen Leerwert gemessen (Berechnung wie oben). — *Fibrinstandardlösungen* für die angeführten Methoden. In Petri-Schalen werden je 5 ml Plasma mit 4 ml Phosphatpuffer, 6 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung und 0,5 ml Thrombinlösung versetzt (Vorschrift siehe unter Biuretmethode). Der Ansatz bleibt 1 Std bei 20—25° C stehen, die Gallerte wird aus den Schalen gelöst, auf faserfreiem Stoff aufgefangen, gründlich mit Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen, auf einen Glasstab gerollt, gut ausgepreßt und ~ 10 Std in ein Gemisch aus 3 Teilen absolutem Äthanol und 1 Teil absolutem Äther gelegt. Man trocknet 15 min bei 100° C. Je nach der weiteren Verwendung wird die nur grob abgewogene Fibrinmenge in verdünnter Natronlauge, Salz- oder Schwefelsäure gelöst, der Fibringehalt nach KJELDAHL genau bestimmt und die Lösung auf die gewünschte Konzentration gebracht. Diese Lösungen sind bei Raumtemperatur durchschnittlich etwa 10 Tage haltbar. — *Gravimetrische Methode.* Das nach vorausgegangener Vorschrift aus 1 ml Plasma + 0,8 ml Phosphatpuffer + 1,2 ml Natriumchloridlösung + 0,15 ml Thrombinlösung gewonnene trockene Fibringerinnsel wird auf der Mikrowaage gewogen. — *Nephelometrische Methode.* 0,5 ml Plasma werden mit 0,5 ml 0,85%iger Natriumchloridlösung in einer Nephelometerküvette verdünnt und 9 ml einer Lösung aus 133,33 g Ammoniumsulfat + 10 g Natriumchlorid in Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und mit 10n Natronlauge auf p_H 7,0 gebracht zugesetzt. Nach gutem Mischen wird nach 10 min der Nephelometerwert (nach Eichen des Coleman-Nephelometers mit Standard Nr. 4) bestimmt, der Leerwert (0,5 ml Plasma + 9,5 ml 1%ige Natriumchloridlösung) abgezogen und die Berechnung an Hand der Eichkurve, erhalten mit verschiedenen Mengen von Plasma mit bekanntem Fibrinogengehalt, durchgeführt. — *Die elektrophoretische Methode* ist nur kurz mit Literaturhinweisen angegeben. Auch sie ergibt sowohl auf Papier wie in freier Phase gute Werte und vermittelt gleichzeitig noch die Werte der anderen Plasmaproteine. — *Reagentien. Phosphatpuffer* p_H 6,3. 0,328 g Na_2HPO_4 wasserfrei und 1,385 g KH_2PO_4 wasserfrei werden in 500 ml Wasser gelöst. — *Thrombinlösung.* „Topostasin-Roche" wird in 0,9%iger Natriumchloridlösung gelöst; 1 ml Lösung = 150 E. — *Biuret-Reagens nach Mizuta.* Man löst 1,7 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in etwas Wasser, gibt 150 ml konz. Ammoniaklösung, 150 ml Wasser und 100 ml konz. (sic!) Natronlauge in angegebener Reihenfolge zu, füllt auf 500 ml auf und läßt etwas stehen. — *Reagens nach* FOLIN-CIOCALTÉU. Eine Lösung von 10,0 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 2,5 g $Na_2MO_4 \cdot 2\ H_2O$ in 70 ml Wasser wird mit 5 ml 85%iger Phosphorsäure und 10 ml konz. Salzsäure 10 Std am Rückflußkühler gekocht. Nach Abkühlen setzt man 15 g $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, 5 ml Wasser und einige Tropfen Brom zu und kocht 15 min offen. Nach dem Erkalten füllt man auf 100 ml auf und filtriert. Das Reagens muß fast farblos sein. — *Ninhydrinreagens.* 6,7 mg wasserfreies Zinn(II)-chlorid werden in 5 ml eines Citratpuffers von p_H 5,0 (21,01 g Citronensäure + 200 ml n Natronlauge mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt) in einem 10 ml-Meßkolben gelöst, mit 0,2 g Ninhydrin versetzt und mit Äthylenglykolmonomethyläther aufgefüllt. Die Lösung muß klar und leicht gelblich sein und ist täglich neu anzusetzen. E. MÜLLER, Würzburg